



**Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla
ICMSE-CSIC**



Tesis Doctoral

OBTENCIÓN DE ZEOLITAS UTILIZANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA

JOSE MARÍA MARTÍNEZ BLANES

2015

OBTENCIÓN DE ZEOLITAS UTILIZANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA

Tesis Doctoral

Jose María Martínez Blanes



Universidad de Sevilla



Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

2015

OBTENCIÓN DE ZEOLITAS UTILIZANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA

Jose María Martínez Blanes

Memoria de investigación presentada para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Sevilla

Sevilla, Septiembre 2015

Fdo. Jose María Martínez Blanes

DIRECTORES,

Fdo. José Antonio Odriozola Gordon

Fdo. Svetlana Lyubomirova Ivanova

A mis niños Alejandro y César

A Olga

AGRADECIMIENTOS:

ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS:

| | |
|---|----|
| 1. PREFACIO: | 3 |
| 2. LAS ZEOLITAS: | 5 |
| 2.1. Estructura de las zeolitas: | 8 |
| 2.2. Clasificación y nomenclatura de las zeolitas: | 19 |
| 2.3. Síntesis de las zeolitas: | 23 |
| 2.4. Aplicaciones de las zeolitas: | 30 |
| 2.4.1. Agentes adsorbentes..... | 31 |
| 2.4.2. Catalizadores..... | 32 |
| 2.4.3. Agentes de intercambio iónico..... | 34 |
| 2.4.4. Otras Aplicaciones. | 35 |
| 3. LOS LÍQUIDOS IÓNICOS (LIs): | 36 |
| 3.1. Naturaleza de los líquidos iónicos: | 37 |
| 3.2. Propiedades de los líquidos iónicos: | 38 |
| 3.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos: | 40 |
| 4. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS: | 42 |
| 5. BIBLIOGRAFÍA: | 44 |

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS:

| | |
|---|----|
| 1. MATERIALES: | 62 |
| 1.1. Síntesis de los líquidos iónicos: | 62 |
| 1.2. Síntesis de las zeolitas: | 64 |
| 2. PROCEDIMIENTOS DE SÍNTESIS: | 65 |
| 2.1. Síntesis de los líquidos iónicos: | 65 |
| 2.2. Síntesis de las zeolitas: | 68 |
| 3. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA: | 73 |
| 3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX): | 73 |
| 3.2. Difracción de rayos X (DRX): | 73 |
| 3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM): | 80 |
| 3.4. Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al , ^{29}Si , ^{13}C y ^1H (RMN): | 81 |
| 3.5. Fisisorción de N_2 : | 84 |
| 3.6. Análisis térmico (TG y ATD): | 85 |
| 3.7. Espectroscopía infrarroja (FTIR): | 86 |
| 4. BIBLIOGRAFÍA: | 90 |

CAPÍTULO III

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS

| | |
|---|-----|
| 1. ESTUDIOS SINTÉTICOS PREVIOS: | 96 |
| 1.1. Ordenación interna de los líquidos iónicos: | 96 |
| 1.2. Síntesis preliminares: | 98 |
| 2. OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA MFI: | 102 |
| 2.1. Caracterización: | 104 |
| 2.1.1. Difracción de rayos X: | 104 |
| 2.1.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR): | 107 |
| 2.1.3. Análisis térmico: | 111 |
| 2.1.4. Microscopía electrónica de barrido: | 117 |
| 2.1.5. Análisis químico: | 118 |
| 2.1.6. Resonancia magnética nuclear: | 118 |
| 2.1.7. Fisisorción de N ₂ : | 126 |
| 3. INFLUENCIA DE LA FUENTE DE SILICIO: | 128 |
| 3.1. Caracterización físico-química: | 129 |
| 3.1.1. Difracción de rayos X: | 129 |
| 3.1.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR): | 132 |
| 3.1.3. Análisis térmico: | 135 |
| 3.1.4. Microscopía electrónica de barrido: | 141 |
| 3.1.5. Análisis químico: | 145 |
| 3.1.6. Resonancia magnética nuclear: | 146 |
| 3.2. ¿Es el etanol el responsable?: | 151 |
| 3.2.1. Síntesis de la muestra ANZ30: | 153 |
| 3.2.2. Síntesis de la Muestra ANZ51: | 154 |

| | |
|--|-----|
| 4. INFLUENCIA DEL LÍQUIDO IÓNICO: | 158 |
| 4.1. TEOS como fuente de silicio: | 159 |
| 4.1.1. Influencia de la naturaleza del anión del LI: | 168 |
| 4.1.2. Influencia de la longitud de la cadena | |
| alifática del catión dialquilimidazol: | 176 |
| 4.2. AEROSIL® como fuente de silicio: | 183 |
| 4.2.1. Influencia de la naturaleza del anión del LI: | 188 |
| 4.3. LUDOX® como fuente de silicio: | 190 |
| 4.3.1. Influencia de la naturaleza del anión del LI: | 192 |
| 4.3.2. Influencia de la longitud de la cadena | |
| alifática del catión dialquilimidazol: | 196 |
| 5. INFLUENCIA DE LA AGITACIÓN: | 204 |
| 5.1. ANZ0A y ANZ20A: | 205 |
| 5.2. ANZ13A: | 210 |
| 5.3. ANZ8A: | 214 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA: | 217 |

CAPÍTULO IV

APROXIMACIONES MECANOCUÁNTICAS DE LAS INTERACCIONES LÍQUIDO IÓNICO-ZEOLITA:

| | |
|--|------------|
| 1. SISTEMAS [XBmim] + CODISOLVENTE: | 227 |
| 1.1. Métodos computacionales: | 231 |
| 1.2. Clústeres tipo [XBmim]: | 234 |
| 1.3. Clústeres tipo [XBmim] + codisolvente: | 236 |
| 1.4. Clústeres tipo [XBmim]₂: | 243 |
| 1.5. Clústeres tipo [XBmim]₂ + codisolvente: | 248 |
| 2. SISTEMAS [esqueleto zeolítico + líquido iónico]: | 258 |
| 2.1. Modelos y métodos computacionales: | 259 |
| 3. BIBLIOGRAFÍA: | 273 |

CONCLUSIONES:..... 279

ANEXO I:..... 287

ANEXO II:..... 301

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN
Y OBJETIVOS:

1. **PREFACIO.**

Hace décadas ya que el mundo científico viene centrando su atención en torno a un grupo de aluminosilicatos cristalinos conocidos con el nombre genérico de zeolitas. Prueba de ello lo constituye el gran número de artículos, patentes y libros que sobre estos materiales se escriben anualmente y que estudian diversos aspectos, tales como su síntesis, estructura y aplicaciones.

Como mencionaremos más detenidamente a lo largo de la presente memoria, los materiales zeolíticos poseen muchas y diversas aplicaciones industriales que van desde simples procesos de secado, tratamientos de aguas, detergentes y adsorbentes hasta procesos catalíticos con mayor grado de complejidad (Chen y Degnan 1988).

Las zeolitas, fueron consideradas un grupo extraño de minerales de propiedades únicas durante más de 200 años. A día de hoy, se conocen alrededor de 200 tipos de zeolitas diferentes, de las cuales en torno a 40 son naturales (Tschernich 1992) y el resto han sido diseñadas y obtenidas en el laboratorio.

A finales de la década de los cuarenta del siglo pasado la demanda comercial de estos materiales ya era muy elevada, sin embargo existía a su vez escasez de materias primas para abastecer a la industria, dada la dificultad de obtener zeolitas naturales que poseyeran las especificaciones requeridas. Las principales causas que dificultaban la utilización de los materiales zeolíticos de origen natural para tales fines se podrían resumir en tres apartados:

- (i) La mayoría de las veces las zeolitas naturales contienen impurezas en forma de fases no deseadas.

- (ii) Su composición química varía de un yacimiento (depósito) a otro e incluso de un estrato a otro dentro de un mismo depósito.
- (iii) Las propiedades de una zeolita natural no suele presentar unas propiedades óptimas para su uso en aplicaciones catalíticas.

Todo ello hizo que el interés científico se centrara en la búsqueda y desarrollo de zeolitas sintéticas. Sea cual sea su origen, las zeolitas se forman en presencia de agua a temperaturas moderadas. Por lo general, la síntesis de una zeolita implica la cristalización de un gel bajo condiciones hidrotermales

Este gel está constituido fundamentalmente por precursores de aluminosilicato y un agente director de estructura. Estos últimos pueden ser de naturaleza inorgánica (iones Na^+ y K^+), no obstante, lo más común es que se trate de especies orgánicas (Cundy y Cox 2005).

Recientemente, los líquidos iónicos han sido objeto de interés en el campo de la síntesis inorgánica, no sólo por ser excelentes disolventes moleculares (debido a su carácter iónico único y una despreciable presión de vapor), sino porque también pueden actuar como plantillas gracias a la formación de un sistema de enlaces de hidrógeno en estado líquido (Antonietti *et al.* 2004; Sánchez Avellaneda *et al.* 2009).

Aunque en la mayoría de los casos, el disolvente utilizado es el agua, se han reportado síntesis en la que ésta es sustituida por algún disolvente orgánico (Bibby y Dale 1985; Morris y Weigel 1997) o incluso directamente dichas síntesis se llevan a cabo en ausencia total de disolvente (Meng *et al.* 2015).

2. LAS ZEOLITAS.

Si bien, la utilización de manera sistemática de las zeolitas comenzó a mediados del Siglo XX, su descubrimiento data del Siglo XVIII. Fue en 1756 cuando el geólogo y Barón sueco Axel Fredrick Cronstedt descubrió que la estilbita, un mineral natural, perdía el agua al calentarse con una llama de soplete (intumescencia), y llamó a esta clase de materiales zeolitas, del griego "zeo", hervir y "lithos" piedra, ya que muchas zeolitas parecen hervir cuando se calientan (Cronstedt 1756).

Muchos han sido los intentos por obtener en el laboratorio lo que la naturaleza había creado por sí sola. Los hechos que permitieron progresar en este aspecto fueron por un lado el desarrollo de nuevas técnicas de caracterización, tales como la difracción de rayos X que permitió un mejor conocimiento de la estructura cristalina de las zeolitas (Pauling 1930; Taylor 1935). Por otro el descubrimiento de métodos de obtención de estos materiales a escala industrial llevadas a cabo por Union Carbide (EE.UU.) en la década de los 40 y 50 del siglo pasado.

Numerosos investigadores, atraídos por las potenciales aplicaciones industriales de las zeolitas, comenzaron a trabajar en su síntesis, llegando a obtenerse un gran número de ellas; unas análogas a las naturales (Barrer 1948a) y otras totalmente nuevas, como las zeolitas denominadas A y X (Breck et al. 1956a; Breck et al. 1956b; Milton 1959).

El hito que marcó un antes y un después en este campo se produjo en el año 1962 con la utilización de las zeolitas X e Y (faujasitas sintéticas) a escala industrial en uno de los procesos

químicos más importantes a escala mundial: el craqueo catalítico (fluid catalytic cracking o FCC) de las fases densas del destilado de petróleo. Estos nuevos catalizadores zeolíticos no sólo resultaron ser varios ordenes de magnitud más activos que los que se usaban previamente basados en óxidos amorfos de silicio-aluminio (Venuto 1979), sino que además condujeron a un incremento en el rendimiento de la gasolina en torno al 30% aproximadamente, y con ello un mejor aprovechamiento de las materias primas del petróleo (Yilmaz y Mueller 2009).

A finales de la década de los sesenta las aplicaciones comerciales de las zeolitas estaban plenamente establecidas en procesos pertenecientes al campo del refinado del petróleo y de la petroquímica. El más importante de estos procesos fue el hidro craqueo de las fracciones pesadas del destilado de petróleo (Scherser 1996), aumento del octanaje de la gasolina mediante isomerización (Ert *et al.* 1997) y otros como la síntesis del etilbenceno a partir de benceno y etileno (materia prima del poliestireno) (Dwyer 1981), la desproporción de tolueno en benceno y xilenos (Chen *et al.* 1989) entre otras.

Un interés particular desde el punto de vista industrial lo presentan las zeolitas con una relación Si/Al muy elevada. Dichas zeolitas poseen un carácter inherentemente hidrofóbico presentando por ello una alta afinidad hacia los hidrocarburos, además de tener una mayor estabilidad térmica (Bekkum *et al.* 1991). Por todo ello se abre una nueva vía de síntesis de estas zeolitas de alto silicio. Estos estudios se iniciaron con los trabajos llevados a cabo por parte de la compañía Mobil Oil y condujeron a la obtención en laboratorio de una primera zeolita cuyo contenido en sílice fue mayor que la de cualquier otra zeolita (natural o sintética) conocida hasta la fecha: la zeolita β ($5 < \text{Si/Al} < 100$) (Wadlinger *et al.* 1967).

Se obtuvieron posteriormente numerosas estructuras nuevas: ZSM-5 (Argauer y Landolt 1972), ZSM-11(Chu 1973), ZSM-21 (Plank *et al.* 1977), ZSM-34 (Rubin *et al.* 1978), etc. Se llegaron incluso a obtener zeolitas formadas exclusivamente por sílice como la silicalita-1 (Flanigen *et al.* 1978) y la silicalita-2 (Bibby *et al.* 1979) con estructuras tipo ZSM-5 y ZSM-11 respectivamente.

Las propiedades físico-químicas de una zeolita pueden modificarse mediante la sustitución de alguno o de todos los cationes que constituyen la red, esto es, son compuestos de cationes Si^{4+} y Al^{3+} fácilmente sustituibles. Por ejemplo, los cationes trivalentes de Ga, Be, Fe, Cr y Ni pueden sustituir al Al^{3+} y el catión Ge^{4+} puede hacer lo propio con el Si^{4+} . Se abre así un amplio abanico de composiciones posibles para las distintas zeolitas. Sin embargo, y por regla general, estas sustituciones sólo se pueden conseguir mediante procesos de síntesis que dan como resultado materiales zeolíticos que aún conservan en su sistema de poros una gran cantidad del agente director de estructuras (ADE) utilizado en dicha síntesis, el cual está constituido en muchos casos por moléculas de gran volumen.

Si bien los primeros estudios sobre sustituciones isomórficas en zeolitas datan de la década de los cincuenta del siglo XX (Barrer *et al.* 1959), no fue hasta los años ochenta del mismo siglo cuando se sintetizaron este tipo de zeolitas en las que el aluminio era sustituido por metales como el hierro (Rubin *et al.* 1980), cromo (Marosi *et al.* 1980) boro (Klotz 1981), galio (Barri y Yound 1985), y titanio (Taramasso *et al.* 1983).

Por otra parte, la sustitución isomórfica del silicio por otros elementos como el germanio (Corma *et al.* 2000; Sastre *et al.* 2002)

conducen a la obtención de zeolitas sustituidas con un sistema de poros tridireccional en las que es el propio Ge el que tiene un papel activo como agente director de estructura (ADE) en el proceso de síntesis. Además, la sustitución del silicio por fósforo ha permitido la obtención de dos importantes grupos de tamices moleculares cristalinos: los aluminofosfatos (Wilson et al. 1982) y los silicoaluminofosfatos (Lok et al. 1984).

En la actualidad, aún siguen apareciendo nuevas zeolitas sintéticas y materiales relacionados con nuevas topologías (Wang et al. 2012) y nuevas propiedades en catálisis y adsorción (Čejka et al. 2012). El uso de las zeolitas se ha ampliado a campos tales como la fotoquímica, la nanoquímica, la electroquímica (Abrishamkar y Kahkeshi 2012), así como la medicina (Ferreira et al. 2012). De ahí, que sean muchos los trabajos que se han realizado y se están realizando para comprender los mecanismos responsables de la formación de las zeolitas (Epping y Chmelka 2006; Lim *et al.* 2012; Schuth 2001).

2.1. Estructura de las zeolitas:

Las características estructurales de las zeolitas hacen que sean únicas en el campo de los materiales inorgánicos. Es difícil dejar de subrayar que la estructura de una zeolita es fundamental para la comprensión de sus propiedades especiales, tales como su alta capacidad de adsorción, de intercambio iónico y de la capacidad que éstas tienen de actuar como tamices moleculares, entre otras. Es por ello que se hace necesaria una breve descripción de las características estructurales de esta familia de materiales.

Si bien las propiedades de estos materiales están íntimamente ligadas con su estructura, también es un factor fundamental la

composición química de los mismos. Dos materiales pueden tener la misma estructura, pero distinta composición química y diferentes propiedades. Tal es el caso de las zeolitas X e Y que aun perteneciendo a una misma familia estructural (esqueleto tipo faujasita FAU que será descrito más adelante), sus composiciones químicas resultan ser notablemente diferentes (Breck 1964; Milton 1959).

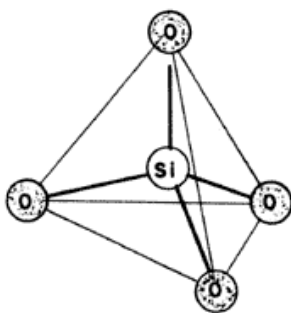


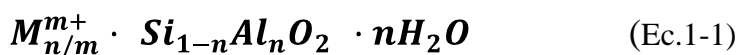
Figura 1-1. Unidad estructural primaria o fundamental SiO_4^{4-}

Desde un punto de vista estructural, una zeolita se podría definir como un aluminosilicato cristalino, dentro de la familia de los tectosilicatos, silicatos tridimensionales o silicatos de estructura en armazón constituido por una estructura principal de tetraedros $[TO_4]$, donde T representa normalmente a un ion tetravalente como el Si^{4+} y/o trivalente como Al^{3+} (Figura 1-1) que comparten sus cuatro vértices, y que encierra cavidades ocupadas por iones y por moléculas de agua, los cuales poseen una considerable libertad de movimiento, permitiendo así un intercambio iónico y una deshidratación (Smith 1988).

El volumen de una zeolita puede llegar a estar constituido hasta por un 50% de espacios porosos, lo que le confiere una capacidad de absorción muy significativa. La hidratación y la deshidratación de estos minerales no cambian su estructura, por lo que pueden llenarse de líquidos o gases en ciclos repetidos.

Un criterio para distinguir las estructuras zeolíticas (tectosilicatos porosos) de los tectosilicatos más densos tales como los feldespatos y feldespatoideos es precisamente atendiendo al número de átomos tetraédricamente coordinados, es decir T, por nm³. Un material zeolítico debe tener un valor inferior a 21 T y superior a 12 T ya que en caso contrario se obtienen estructuras incompletas no cerradas con esqueletos interrumpidos (Baerlocher et al. 2007). Las zeolitas tienen una composición similar a la de las arcillas, que también son aluminosilicatos porosos, pero existe una gran diferencia en su estructura cristalina, ya que las arcillas presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones, oxígeno e hidroxilos, en la que los grupos tetraédricos se unen, compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita, que constituyen la unidad fundamental.

La fórmula general de una zeolita viene dada por:



En la que cada oxígeno apical está coordinado a dos átomos T adyacentes, es decir, pertenece a dos tetraedros de composición neta [TO_{4/2}] ó [TO₂]. Como consecuencia, la estructura posee una relación oxígeno/T de 2 y una carga negativa igual al número de átomos de

aluminio en posiciones estructurales. De esta forma, M es el catión (de naturaleza metálica o en ocasiones de naturaleza orgánica) que se encarga de compensar la carga negativa del esqueleto de aluminosilicato.

El ángulo del enlace O-T-O es más bien rígido y con un valor cercano al tetraédrico ($109,5^\circ$), en contraste al ángulo del enlace T-O-T que puede variar entre 125° y 180° . Esto permite la formación de una gran variedad de tipos de estructuras zeolíticas sin que ello suponga un gasto termodinámico elevado.

Las zeolitas pueden clasificarse atendiendo a su contenido de aluminio en la estructura en relación al contenido de silicio. La regla de Loewenstein viene a establecer una serie de restricciones en lo que a la relación Si/Al respecta (Loewenstein 1954). De esta forma, se establece la prohibición de pares Al-O-Al en tectosilicatos, lo que puede entenderse como un impedimento energético que hace que sea poco favorable el enlace de dos AlO_4 tetraédricos, debido a las repulsiones de carga. Siguiendo estrictamente esta regla, el límite de composición de una zeolita sería Si/Al=1, caso en el que los átomos de Si y Al se alternarían para cumplir la regla de Loewenstein (recuérdese que una relación menor implicaría la existencia de tetraedros de Al contiguos). Existe no obstante alguna que otra excepción clara a esta regla, como es el mineral denominado bicchulita cuya fórmula es $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_6)(\text{OH})_2$ y que como puede observarse contiene más cantidad de Al, es decir, Si/Al<1 (Sahl y Chatterjee 1977). La citada regla también queda violada en zeolitas del tipo ZSM-5 y ZSM-11 obtenidas en determinadas condiciones de síntesis (Thomas et al. 1982).

De forma general la proporción de átomos de aluminio puede variar en un amplio rango ($\text{Si/Al} = 1 \rightarrow \infty$). Se consideran zeolitas de baja relación Si/Al, cuando $1 \leq \text{Si/Al} < 5$ y de alta relación Si/Al para relaciones Si/Al superiores a 5 (Barrer 1982).



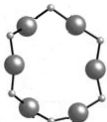

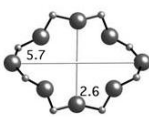
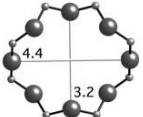
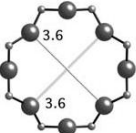
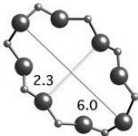
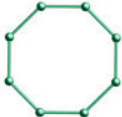
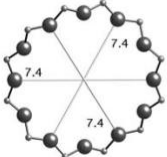
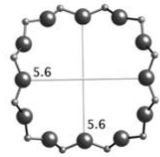
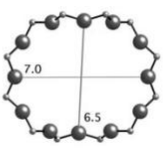
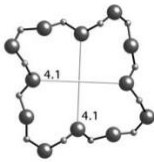

Con excepción de la chabazita, que puede obtenerse mediante síntesis directa con valores de Si/Al que pueden variar desde 1 a ∞ , las demás sólo se pueden sintetizar dentro de un pequeño rango de valores de Si/Al. No obstante, es posible la modificación de la composición de una zeolita que ya ha sido sintetizada con una determinada relación Si/Al si se la somete a diversos tratamientos post-síntesis pudiendo conservar la topología y la cristalinidad de la estructura de partida (Anderson et al. 1984).

El contenido de aluminio de una zeolita puede disminuirse (desaluminación) mediante diversos procedimientos tales como el tratamiento térmico de la forma intercambiada con amonio, proceso que se conoce con el nombre de ultra-estabilización (Cheng et al. 2005). También se puede conseguir mediante lavado con ácido (Kubota et al. 2015), y mediante el uso de una serie de reactivos tales como ácido diamintetraacético, etileno, $\text{Cl}_2(\text{g})$, acetilacetona o fosgeno (Hannus et al. 1996). Para aumentar el contenido de Al después de la finalización de la síntesis también existen diversos métodos que se basan en el tratamiento de la zeolita de la cual se quiere modificar su composición con vapor de tetracloruro de silicio (Klinowski et al. 1983) y con vapor de tricloruro de aluminio a temperaturas elevadas (Anderson, *et al.* 1984).

Estos tetraedros o unidades estructurales primarias a las que hacíamos referencia anteriormente que estaban constituidos por un

átomo central de Si^{4+} o Al^{3+} rodeados por cuatro átomos de oxígeno, son susceptibles de enlazarse entre sí a través de los átomos de oxígeno, dando lugar a otras unidades estructurales más complejas, esto es, anillos de diferente longitud (*n-ring*, donde *n* denota el número de átomos T) y que constituyen las unidades estructurales secundarias (tabla 1-1).

Tabla 1-1. Representación de n-rings representativos junto con algunas de las dimensiones que presentan (Å).

| n | algunas configuraciones posibles | | | | representación |
|----------|---|---|---|---|---|
| 4 |  | | | |  |
| 6 |  | | | |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 12 |  |  |  |  |  |

El siguiente nivel de complejidad se obtiene por combinación de estos *n-rings*, dando lugar a una serie de nuevos e interesantes conjuntos de unidades estructurales terciarias. Destacan:

- **Cajas o jaulas:** constituidas por anillos condensados que dan lugar a poliedros más o menos complejos. Normalmente se considera que el tamaño limitante para formar una caja se alcanza cuando $n \leq 6$. Mucho son los tipos de jaula encontradas (Higgins et al. 1994). Dos ejemplos simples constituidos por anillos de 4 y 6 miembros conectados de diferente forma lo constituyen la jaula- ϵ y la jaula- β o unidad sodalita (figura1-2a). En este último caso, tal y como se aprecia en la figura nos encontramos con una estructura muy característica llamada octaedro truncado ya que resulta cuando se hace pasar un plano perpendicular que corta a cada uno de los vértices de dicho octaedro, dando lugar a un cuerpo geométrico con 6 caras cuadradas y 8 caras hexagonales (anillo-6), y en el que las caras cuadradas no comparten vértices entre sí. Muchas son las estructuras zeolíticas basadas en esta clase de unidad secundaria. El propio mineral sodalita está formado por estas unidades (de ahí su nombre) en la que cada una de ellas comparten sus caras cuadradas con otra unidad sodalita vecina (Lons y Schulz 1967) (figura1-2a y 1-2b). Además muchas son las zeolitas de origen sintético que también están formadas por este tipo de estructura (Dano 1966; Hassan y Grundy 1991; Sahl y Chatterjee 1977), así como las ya mencionadas zeolitas X e Y (Breck 1964; Milton 1959)
- **Cadenas:** de nuevo constituidas por anillos conectados que dan lugar a unidades poliédricas que se extienden en una dirección. Un ejemplo es la cadena formada por anillos de 5 y de 6 miembros (figura1-2c).

- **Cavidades:** son unidades poliédricas que difieren de las *cajas* en que estas poseen una serie de ventanas que permiten el paso de moléculas a su través. Un ejemplo es la jaula α que puede verse en la figura 1-2b. dicha cavidad o gran cavidad se genera en el centro de los ocho poliedros anteriormente descritos de sodalita. Dicho poliedro central se conecta a los ocho que le rodean, a través de sus ocho caras hexagonales, unidades "6". Así, una descripción alternativa de esta zeolita es como una red cúbica centrada en el cuerpo de poliedros de sodalita.
- **Canales:** poros que se extienden indefinidamente al menos en una sola dimensión. En muchas zeolitas estos canales se cruzan entre sí, formando un sistema de canales bi y/o tridimensional. El tamaño del canal viene determinado por el número de átomos T del anillo (n) que define el canal. Los valores más comunes son $n=8$, $n=10$, $n=12$ y $n\geq 14$ (Davis y Lobo 1992) y se conocen como zeolitas de poro pequeño, medio, grande y extra grande respectivamente. En la figura 1-2c se puede observar la representación de la estructura correspondiente a la zeolita ZSM-5. En la zona derecha de dicha figura 1-2c, se superpone el sistema de canales característico de este tipo de zeolita constituido por un primer conjunto de canales paralelos y completamente rectos a lo largo del eje cristalográfico b y por un segundo conjunto, perpendicular al anterior y paralelos entre sí, que tienen como peculiaridad que discurren a lo largo del eje cristalográfico a en zig-zag conectando ambos conjuntos de canales (Baerlocher y McCusker 1996).

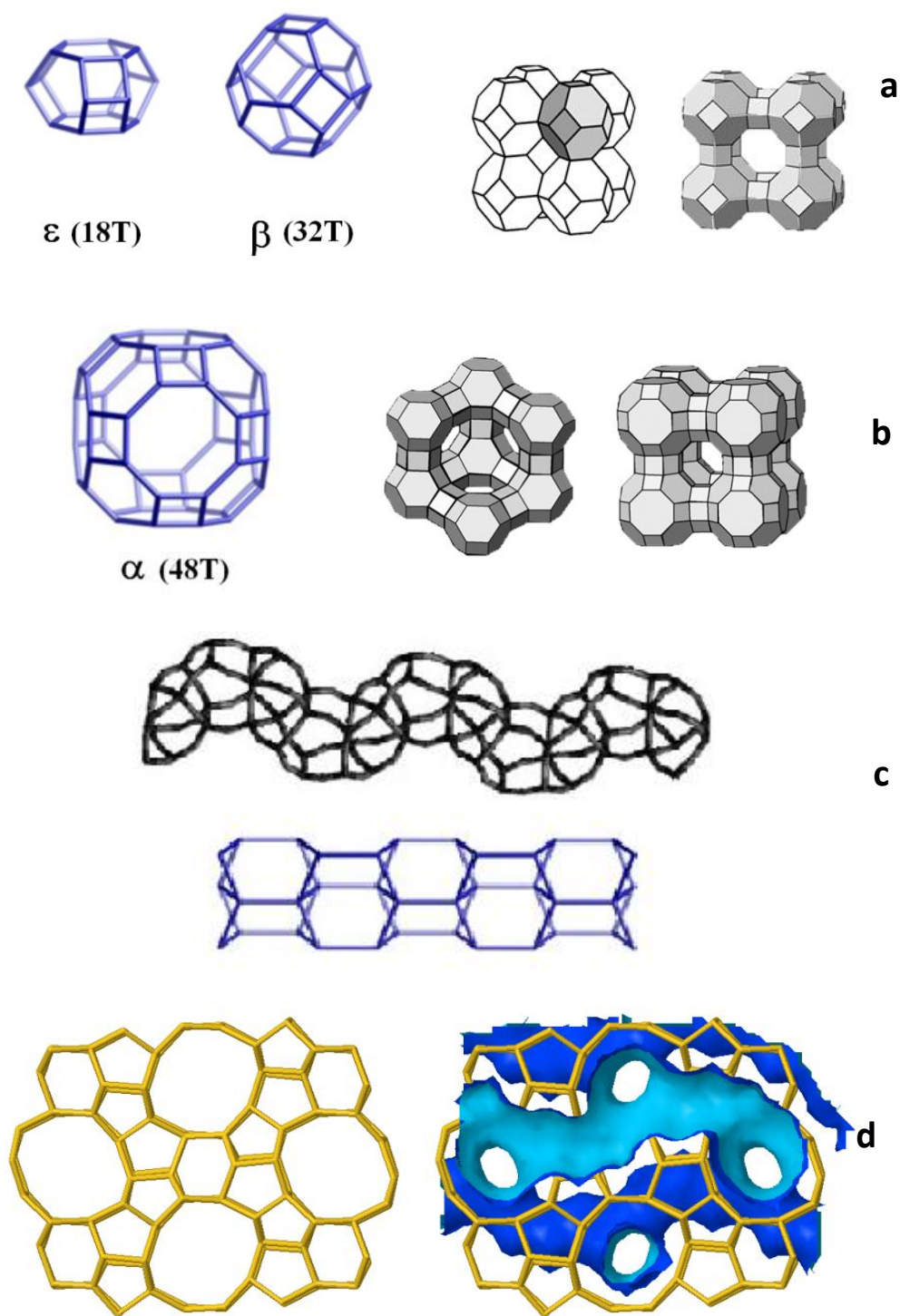


Figura 1-2. Representación de algunas unidades estructurales (cajas, cadenas, cavidades y canales).

Según la posición de los canales de la estructura, las zeolitas pueden clasificarse en distintos grupos en función del paralelismo de los canales con las direcciones cristalográficas. En caso de que los canales sean paralelos a una dirección única, los cristales se denominarán fibrosos; si son paralelos a dos direcciones dispuestas en planos, los cristales se denominan laminares; y por último, si son paralelos a tres direcciones, habrá enlaces fuertes en las tres direcciones. Esta clasificación es más bien orientativa, ya que ni mucho menos todas las zeolitas se ajustan a uno u otro grupo, sino que existen zeolitas con canales estructurados de tal manera que no se ajustan a ninguna de las opciones anteriores.

Un parámetro importante a la hora de describir el tamaño de un canal es el diámetro libre, que determina el tamaño aproximado de las moléculas que pueden penetrar en dicho canal y se estima substrayendo 2.7 \AA a la distancia entre dos átomos de oxígeno dispuestos en caras opuestas del poro. Este parámetro no es más que un valor aproximado de la apertura del poro, ya que el valor exacto vendrá determinado por el tipo de estructura y por la composición química de la zeolita en cuestión. Además, en ocasiones, los cationes pueden obstruir el paso de ciertas moléculas al coordinarse justo en las aperturas del canal (Corbin et al. 1993).

Ha de tenerse en cuenta un hecho muy importante y es que cuando hablamos de poros, canales o cavidades de una zeolita, estamos haciendo referencia a la propiedad más determinante en cuanto a su destino para diferentes aplicaciones. Como se ha visto, la estructura zeolítica tiene una red de cavidades de tamaño molecular, es decir del orden de angstroms (Smart 1995). Esta red forma un sistema de canales

a lo largo de toda la estructura que son los que posibilitan la adsorción de moléculas.

El factor que determina si una molécula puede o no ser adsorbida por una zeolita es el tamaño o apertura de poro hacia el interior. En la tabla 1-2 se muestran algunos ejemplos de zeolitas con los tamaños de sus ventanas y cavidades. A pesar de todo ello, el esqueleto zeolítico es muy flexible ya que al poseer una gran cantidad de espacio vacío y de moléculas adsorbidas, las posiciones de los átomos de la red se modifican y con ello el *diámetro libre*. Hay que tomar en consideración las fluctuaciones térmicas y los modos de fonón que conducen a que la apertura del poro varíe en función de la temperatura (Hammonds et al. 1998).

Tabla 1-2. Diámetro de las ventanas y cavidades de algunas zeolitas (Smart, 1995).

| zeolita | Diámetro de ventana (pm) | Diámetro de cavidad (pm) |
|------------|--------------------------|--------------------------|
| Sodalita | 260 | |
| Linde A | 410 | 1140 |
| Erionita A | 360 x 520 | |
| ZSM-5 | 510 x 550 540 x 560 | |
| Faujasita | 740 | 1180 |
| Mordenita | 670 x 700 290 x 570 | |

2.2. Clasificación y nomenclatura de las zeolitas:

Hasta la aparición de la nomenclatura sistemática de las zeolitas, se habían seguido multitud de criterios a la hora de darles nombre. Así, las primeras zeolitas sintéticas obtenidas por Milton y Breck en la empresa Union Carbide se designaron mediante el alfabeto latino: A, X, Y y L (Breck, *et al.* 1956a; Milton 1959). El empleo del alfabeto griego lo introdujeron Mobil Oil y Union Carbide con las denominaciones de Alfa, Beta y Omega. Otras zeolitas sintéticas que poseían una estructura análoga a la de zeolitas naturales se denominaron con nombre común como si de minerales naturales se tratara, por ejemplo faujasita, mordenita, chabacita, erionita y ofretita. Mientras que en otros casos éstas fueron nombradas por los propios investigadores que las sintetizaron en el laboratorio; como es el caso de la familia de zeolitas ZSM (Zeolita Socony Mobil) o la familia de las ITQ (Instituto de Tecnología Química) (Corma, *et al.* 2000). Como no podía ser de otra forma, esto condujo a situaciones en las que una misma zeolita sintetizada por diferentes rutas tenía diferentes nombres en función del investigador que la hubiera obtenido. En algunos casos se han llegado a encontrar hasta 20 nombres comerciales diferentes refiriéndose todos ellos a un mismo compuesto.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), con objeto de poner cierto orden e intentar simplificar las cosas, introdujo una estructura de código de tres letras conocido como código FTC del inglés “Framework Type Code” (Baerlocher, *et al.* 2007) que hace referencia, como su propio nombre indica, al tipo de esqueleto zeolítico que posee una zeolita determinada. Por tanto, se puede decir que dos zeolitas con un mismo FTC poseen el mismo tipo de esqueleto

y por tanto pertenecen a una misma familia. Es importante hacer hincapié en el hecho de que dicho código define sólo y exclusivamente la red tridimensional formada por los tetraedros TO_4 , sin entrar en ningún momento en consideraciones tales como la composición, dimensiones de la celda unidad o simetría.

Por ejemplo, las zeolitas MCM-22 e ITQ-1 pertenecen al mismo tipo estructural (MWW) (Baerlocher, *et al.* 2007) ya que ambas tienen un patrón idéntico de interconexión de los tetraedros TO_4 , siendo la ITQ-1 la forma puramente silíceas y la MCM-22 la que contiene silicio y aluminio como átomos T.

Otros ejemplos los constituyen la zeolita A y la zeolita siliconrich ZK-4 que poseen la misma estructura de trabajo y ambas pertenecen a la familia LTA (Rigo *et al.* 2013). Del mismo modo, la ZSM-5 y su relación rica en silicio, la silicalita, tienen la misma estructura y se designan como MFI (Fyfe *et al.* 1982). Las zeolitas también se nombran a menudo como M-[zeolita], donde M se refiere al catión particular, en la estructura por ejemplo, Ca-silicalite (Xu *et al.*, 2007).

La “Structure Commission” perteneciente a la “International Zeolite Association” (IZA) se estableció en la IV Conferencia Internacional sobre tamices moleculares en 1977 (International Conference on Molecular Sieves 1977) para evaluar los datos estructurales de zeolita en la literatura, y para elaborar un compendio de todos esos datos para el beneficio de la comunidad que se dedica al campo de las zeolitas. La IUPAC dio la autorización a dicha “Structure Commission” para asignar los códigos FTC, publicándose la primera edición del “Atlas of Zeolite Framework Types” en 1978 (Meier y Olson 1978). Desde entonces es la encargada de revisar periódicamente

las publicaciones en busca de nuevos tipos de estructuras zeolíticas y asignar su código “FTC” (Baerlocher, *et al.* 2007).

Para que se asigne un nuevo código estructural los investigadores deben demostrar a la Comisión de Estructuras de la IZA que se trata de una nueva estructura, aportando su difractograma de rayos X y su resolución, es decir, las coordenadas xyz que definen la posición de cada átomo que la compone. En marzo de 2009 se aprobaron cinco nuevos tipos estructurales, y en enero de este año 2010 se aprobaron los tres últimos hasta el momento, sumando un total de 194 en la actualidad. En la página web de la IZA se mantiene actualizada una versión del Atlas de estructuras zeolíticas (Baerlocher y McCusker 1996).

En la figura 1-3 se puede observar la comparación de los tamaños de poros de 9 familias distintas de zeolitas con diferentes estructuras junto con sus proyecciones en distintas direcciones cristalográficas para poder apreciar más fácilmente el sistema de canales característico a cada una de ellas. Nótese que el tamaño de poro no está directamente relacionado con el tamaño del anillo que lo forma (AEL y MFI).

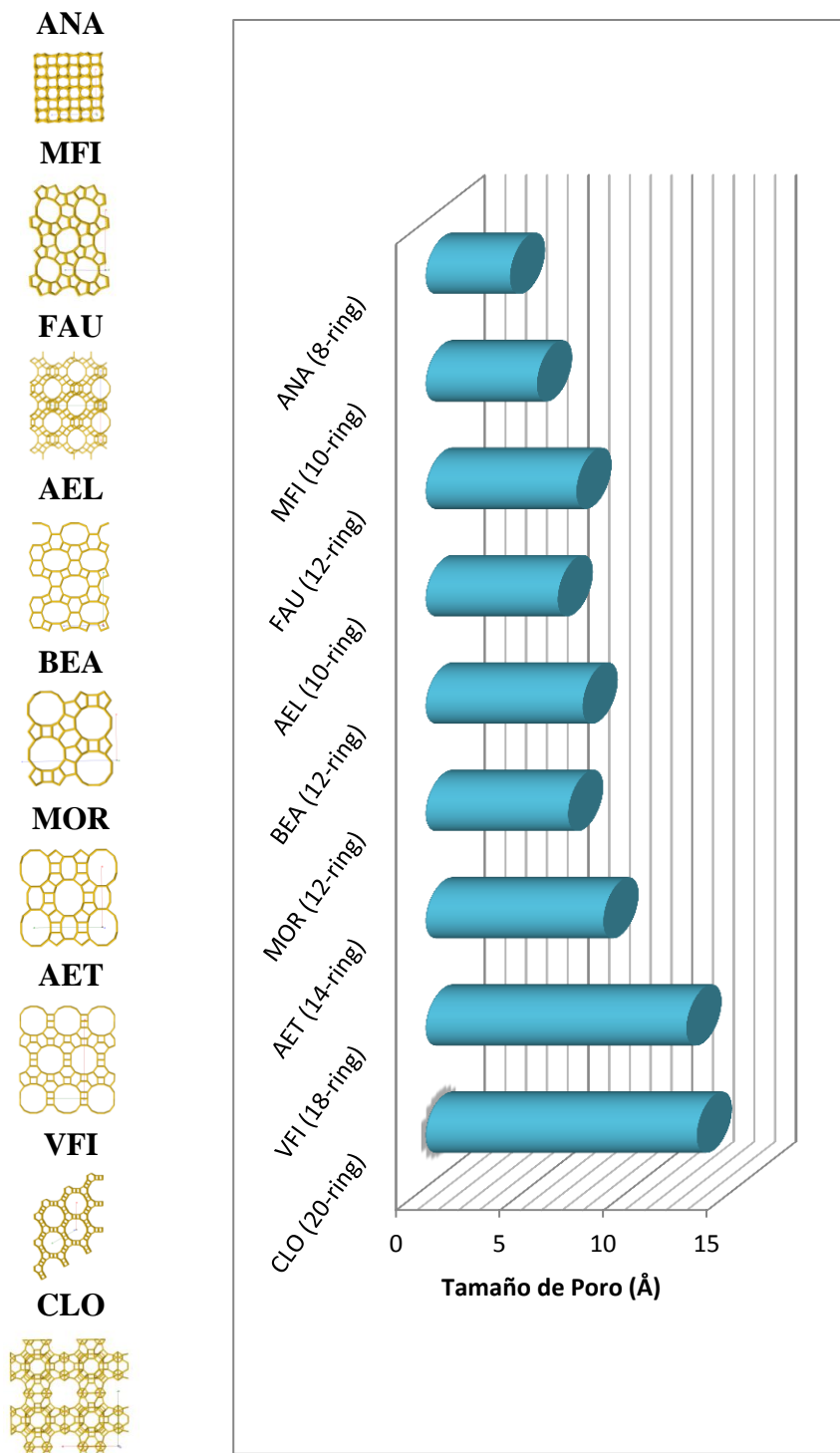


Figura1-3. Comparación del tamaño de poros de diferentes tipos de estructuras zeolíticas.

2.3. Síntesis de las zeolitas:

En términos generales, la síntesis de materiales inorgánicos cristalinos se puede dividir en dos grupos principales: aquellos en los que la reacción de síntesis tiene lugar en estado sólido y aquellos en los que tiene lugar en disolución. En el primer caso normalmente se requieren temperaturas bastante altas para superar las dificultades de transporte de reactivos a los sitios de la reacción. Dichas temperaturas proporcionan rutas en las que se obtienen fases termodinámicamente menos favorecidas. Normalmente, este método se utiliza para preparar óxidos en estado sólido. El transporte en fase líquida está obviamente mucho más favorecido que en los sólidos, por lo que se requieren temperaturas mucho menores (a menudo menos de 200°C).

Existen multitud de estructuras zeolíticas en la naturaleza que tienen sus “hermanas” sintéticas (Earley y Milne 1959; Mamedova 2014), de igual forma que existen estructuras sintéticas que en la naturaleza no se encuentran y zeolitas naturales sin su análoga sintética.

Como se comentó anteriormente, las primeras síntesis de zeolitas fueron llevadas a cabo por Barrer (Barrer 1948b) y Milton (Breck, *et al.* 1956b) mediante procedimientos hidrotermales. Fue a principios de los años 60 del siglo pasado cuando se comenzó a utilizar moléculas orgánicas tales como las aminas y los cationes de amonio cuaternario, permitiendo con ello obtener estructuras con alta relación Si/Al. El primer catión de amonio cuaternario utilizado fue el tetrametilamonio, que permitió obtener las zeolitas como ZK-4 y α , que como se comentó anteriormente ambas pertenecen a la familia LTA (Rigo, *et al.* 2013), con una relación sílice/alúmina mucho mayor que la zeolita A, obtenida en presencia de NaOH. No fue hasta finales de los 60 del siglo XX

cuando se consiguió sintetizar la primera zeolita altamente silíceas (zeolita beta) utilizando tetraetilamonio (Wadlinger, *et al.* 1967) y posteriormente ZSM-5 y ZSM-11 con tetrapropil y tetrabutilamonio.

Investigadores del Instituto de Tecnología Química de Valencia (ITQ) lograron sintetizar una nueva familia de zeolitas, conocidas como ITQ-n, donde n es un número diferente para cada zeolita. Emplearon el método de síntesis, conocido como “la ruta del fluoruro”. En éste se utilizaban cationes orgánicos como ADE junto con iones fluoruro en medios de reacción con muy bajo contenido en agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ hasta 3) (Cambor *et al.* 1999; Corma 2004). Se obtuvieron zeolitas puramente silíceas con estructuras abiertas, de baja densidad de red (Villaescusa y Cambor 2003; Zones *et al.* 2005). A modo de ejemplo, en la Tabla 1-3 se presentan algunas de estas estructuras zeolíticas obtenidas en medio fluoruro.

En general las zeolitas se sintetizan en el laboratorio por métodos solvotermales y más generalmente hidrotermales. Sin lugar a dudas es este último método el arquetipo de este tipo de técnica de preparación de zeolitas, donde el agua actúa como disolvente (Cundy y Cox 2003). La síntesis hidrotermal de una zeolita consiste básicamente en la preparación de una disolución “homogénea” de los diferentes componentes del gel de síntesis que se introduce en un reactor. A continuación se lleva a una estufa a la temperatura seleccionada y presión autógena, es decir, la que se genera en el reactor por sí solo. Transcurrido el tiempo establecido, se recupera el producto mediante filtración, seguido de lavado y secado.

Tabla 1-3. Algunos ejemplos de zeolitas obtenidas en medio fluoruro.

| Zeolita | FTC | Densidad de red (átomos T/nm³) |
|----------------|------------|--|
| ITQ-1 | MWW | 15,9 |
| ITQ-7 | ISV | 15,0 |
| ITQ-12 | ITW | 17,7 |
| ITQ-13 | ITH | 17,4 |
| ITQ-29 | LTA | 14,2 |
| ITQ-32 | IHW | 18,5 |
| SSZ-33 | CON | 15,7 |
| SSZ-50 | RTH | 16,1 |
| SSZ-55 | ATS | 16,1 |
| EU-1 | EUO | 17,1 |
| SSZ-37 | NES | 16,4 |

Los componentes habituales de un gel en una síntesis hidrotermal de este tipo son:

Fuente de silicio:

Se pueden utilizar alcóxidos como el tetraetilortosilicato, sílice coloidal, silicato sódico o sílice micronizada, entre otros. La fuente de silicio utilizada influye de manera determinante en el resultado final de la síntesis (Martínez Blanes et al. 2013). En capítulos posteriores se expondrá de forma detallada varios aspectos al respecto.

Fuente de aluminio:

Las más utilizadas son óxidos de aluminio como la pseudoboehmita, isopropóxido de aluminio o sulfato de aluminio entre otros.

Agente mineralizante:

Tales como los iones F^- encargados de movilizar las especies de silicio y aluminio proporcionando los precursores necesarios para la formación de los enlaces Si-O-Al. Cuando se utiliza el ion OH^- el pH

necesario ha de ser superior a 10, mientras que con el F⁻, que forman compuestos solubles con el silicio, el pH suele ser menor.

Agentes directores de estructura (ADE):

Llamados de esta manera debido al hecho de que su adición al gel de síntesis estabiliza unas estructuras zeolíticas frente a otras. El papel de ADE en la síntesis de zeolitas puede estar desempeñado tanto por especies inorgánicas (fundamentalmente cationes alcalinos o alcalinotérreos), como por especies de naturaleza orgánica (aminas, sales de amonio cuaternarias entre muchas otras).

No obstante hay que hacer hincapié en un aspecto muy importante, y es que existen otros muchos factores, aparte de la naturaleza y concentración relativa del ADE, los que van a determinar la fase zeolítica que se obtiene en una síntesis de este tipo. Como veremos en capítulos posteriores, el estudio de dicha dependencia por parte de parámetros tales como la composición del gel, el pH, la temperatura de calentamiento, los reactivos utilizados, e incluso la velocidad de agitación o el orden en que se añaden los reactivos, son objeto de la presente Tesis Doctoral.

La función como ADE que desempeñan los cationes inorgánicos ya fue puesta de manifiesto en la década de los 80 del siglo pasado (Barrer 1981). Según Barrer, tiene lugar a través del ordenamiento de moléculas de agua a su alrededor, que son reemplazadas por especies silicato y aluminato para formar regiones “ordenadas” a pequeña escala y que dan lugar a los primeros núcleos cristalinos (Feijen et al. 1994). El efecto director de estructura de los cationes inorgánicos se debe fundamentalmente al hecho de que tienden a colocarse en determinados elementos estructurales que tienen el tamaño ideal para acomodarlos.

Así, el ion K^+ “favorece” la formación de estructuras con anillos con $n=8$, colocándose éste en su centro, mientras que el Na^+ , de menor tamaño, “prefiere” los anillos con $n=6$. Así, cuando se emplea el catión tetrametilamonio con potasio se obtiene chabacita (con anillos $n=8$), mientras que el mismo catión orgánico con sodio produce sodalita, zeolita A o faujasita (con anillos $n=6$) (Barrer 1982).

En 1970, se publicó un estudio en el que se empleaban sales de tetrametilamonio (TMA) junto con bases inorgánicas (NaOH, KOH), para obtener las zeolitas erionita, sodalita, ofretita y omega (Aiello y Barrer 1970). Se encontró que el TMA estaba atrapado en el interior de las cavidades tipo gmelinita de las estructuras ofretita y omega.

Sin embargo, este catión es demasiado voluminoso como para pasar a través de los anillos de 8 miembros que dan acceso a estas cavidades. Los autores concluyeron que existía una asociación previa a la formación de dicha cavidad entre el TMA las especies aluminosilicato y demostraron la necesidad de que el proceso de construcción de la red zeolítica ocurría alrededor del catión que quedaba finalmente ocluido en el interior de la cavidad (Lok et al. 1983) y definieron el concepto de plantilla o “template” como “el fenómeno que ocurre durante el proceso de nucleación, en el que las moléculas orgánicas organizan los tetraedros de Si y Al en una geometría particular a su alrededor y de esta manera generan los bloques iniciales de construcción para una estructura particular”.

Aún no se sabe a ciencia cierta el mecanismo a través del cual tiene lugar el efecto director de estructura por parte de las especies orgánicas. Una de las principales funciones de los ADEs orgánicos es la de estabilizar la red microporosa a través de una serie de

interacciones de distinta naturaleza (de tipo Van der Waals, electrostáticas y enlaces de hidrógeno) que contribuyen al ensamblaje de las moléculas orgánicas y las especies inorgánicas, creándose así los primeros “bloques” a partir de los que cristaliza la zeolita. Cuanto mayor es estabilización del sistema ADE-zeolita producida por la interacción en cuestión, más eficiente será la especie orgánica en la dirección de la cristalización del material zeolítico.

En primer lugar están las interacciones tipo Van der Waals que se describen como la suma de dos términos; uno atractivo, proporcional a $1/R^6$ y uno repulsivo proporcional a $1/R^{12}$, siendo R la distancia entre las especies que interaccionan. Existe por lo tanto una distancia a la cual dicha interacción es máxima, y ello ocurre cuanto mejor es el ajuste entre la especie orgánica y el volumen vacío de la zeolita en la que está ocluida.

Para que esto ocurra, el tamaño y forma de la especie orgánica deben permitir un buen “encaje” de unas moléculas con otras, evitando solapamientos que disminuyan su eficiencia como ADEs. Tal es el caso de algunas especies orgánicas que poseen anillos aromáticos que les permite “empaquetarse” formando agregados supramoleculares. De hecho, la presente Tesis Doctoral dedica gran parte de su contenido al estudio del comportamiento de algunas de estas moléculas orgánicas con anillos aromáticos en la obtención de zeolitas. La naturaleza de dichas moléculas será expuesta más adelante.

Las interacciones electrostáticas, que se establecen entre la carga positiva de las especies orgánicas y la carga negativa de la red inorgánica, contribuyen en un primer momento a mantener juntas las especies orgánicas con las primeras unidades inorgánicas para que

pueda comenzar la nucleación. Una vez formado el esqueleto proporcionan una estabilización adicional al sistema ADE-zeolita (Čejka et al. 2008).

En la figura 1-4 se muestra el esquema genérico correspondiente al proceso de síntesis de una zeolita (Coker, *et al.* 1998) que comienza con una copolimerización de los iones silicato y aluminato que dan lugar a un gel. A lo largo de todo el proceso de obtención de la zeolita, que involucra a numerosas especies solubles en una fase amorfa y otra cristalina (Cundy y Cox 2003), tienen lugar reacciones de disolución, polimerización y despolimerización, condensación, precipitación y cristalización. Como advertíamos en párrafos anteriores, todo ello hace que la síntesis sea muy susceptible a la modificación de cualquier factor que pueda provocar algún tipo de cambio físico como puede ser la agitación durante la misma síntesis, las condiciones utilizadas en el envejecimiento e incluso el orden y tiempo elegidos para la adición de

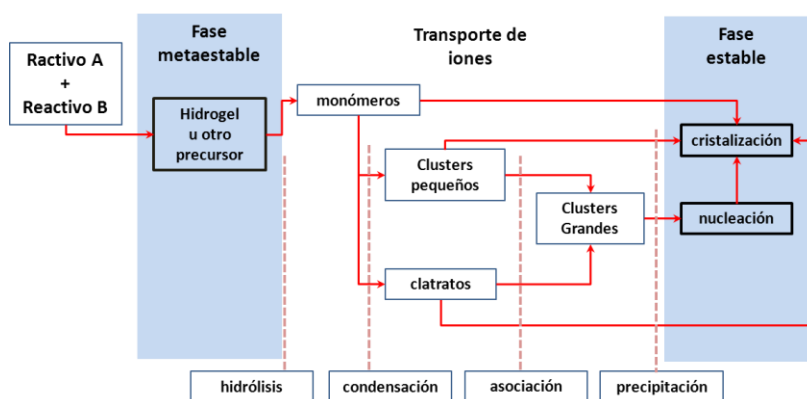


Figura 1-4. Esquema del proceso de cristalización de una zeolita (Coker *et al.* 1998)

los reactivos (Breck 1974).

Es complicado predecir los productos de reacción a priori. No es de extrañar por tanto que la mayoría de los avances obtenidos en el campo de la síntesis de zeolitas hayan llegado mediante procesos de ensayo-error, constituyendo dicha información de índole fundamentalmente empírica la base del desarrollo futuro en este campo (Scott et al. 2003).

En el proceso de síntesis de una zeolita se producen distintos procesos de nucleación, de cristalización y de disolución de fases metaestables de forma independiente. La conversión [sol→gel→cristal] es muy rápida una vez que comienza el proceso de cristalización, lo que sugiere que la nucleación es la etapa limitante del proceso. Idea que queda corroborada por diversos estudios que demuestran que la adición de cristales de siembra disminuyen el tiempo de inducción (Breck 1974).

Tezak ha sugerido (Tezak 1966) que en lugar de ver el proceso como constituido por dos pasos bien diferenciados (nucleación y cristalización), se deben tener en cuenta al menos cuatro: (a) formación de aluminosilicatos (mono y poliméricos), (b) agregación de estos para formar el embrión, (c) nucleación de agregados con un núcleo bien ordenado y formación de micelas (partículas primarias), y (d) agregación de estas partículas primarias.

2.4. Aplicaciones de las zeolitas:

Resulta imposible de enumerar todas y cada una de las aplicaciones que las zeolitas tienen a día de hoy. A modo introductorio se puede decir que las zeolitas se utilizan principalmente en tres tipos de aplicaciones: Como adsorbentes, como catalizadores y como agentes de intercambio iónico.

Las zeolitas tienen un amplio rango de aplicaciones industriales como adsorbentes y como catalizadores heterogéneos dada su estructura porosa. Las propiedades de las zeolitas se pueden ajustar en un amplio rango con propósitos específicos gracias a la facilidad de intercambio de los cationes que balancean su carga iónica. Además, debido a su menor coste, las zeolitas naturales se utilizan en aplicaciones de minerales a granel (bulk mineral applications).

2.4.1. Agentes adsorbentes.

En la tabla 1-4 se enumeran las aplicaciones industriales más comunes en las que las zeolitas actúan como agente adsorbente. Para el caso de las zeolitas con un alto contenido en aluminio se centran en la eliminación de pequeñas moléculas polares o polarizables, así como en separaciones basadas en procesos de tamizado molecular (Barthomeuf 1996; Stöcker et al. 1994).

Tabla 1-4. Aplicaciones comerciales como agentes adsorbentes de las zeolitas (Flanigen, 1980).

| Purificación | Separación |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Secado (Gas Natural, Gas de crackeo...). • Eliminación de CO₂. • Eliminación de sulfuros. • Sweetening de gas natural y gas de petróleo licuado. • Eliminación de Hg, NO_x, SO_x. • Eliminación de yoduros orgánicos e inorgánicos del ácido acético. | <ul style="list-style-type: none"> • Parafinas. • Xilenos. • Olefinas y disolventes orgánicos. • Elementos y compuestos gaseosos (O₂ del aire, CO₂, SO₂, NH₃). • Azúcares • Aminoácidos y n-nitrosaminas. |

2.4.2. Catalizadores.

En la Tabla 1-5 se exponen las principales aplicaciones de las zeolitas en el campo de la catálisis. La transformación de hidrocarburos está favorecida por la fuerte acidez de estos materiales. Además de esta acidez, otra característica de interés hace referencia al aumento considerable que se produce en la concentración local de los reactivos en el interior de las jaulas y/o canales, gracias al cual se favorecen las reacciones bimoleculares. Tal es el caso de los procesos de transferencia de hidrógeno intermolecular.

Como hemos mencionado anteriormente, la naturaleza organofílica de las zeolitas con relaciones Si/Al elevadas promueve la conversión de los hidrocarburos oxigenados polares en parafinas y compuestos aromáticos. Las zeolitas también están encontrando un uso cada vez mayor en la obtención de productos orgánicos intermedios y en química fina. Otras ventajas que presentan las zeolitas es que permiten la heterogeneización de catalizadores, el dopaje con metales para su uso en procesos de oxidación selectiva y la facilidad de regeneración de catalizadores (Degnan 2000; Ertl *et al.* 1999; Garcés *et al.* 2000; Kulkarni 1998; Schoonover y Cohn 2000; Weisz 2000).

Tabla 1-5. Aplicaciones de las zeolitas en catálisis (Flanigen 1980; Galarneau et al. 2001).

| | |
|--|--|
| Reacciones inorgánicas | <ul style="list-style-type: none"> • Descomposición de compuestos cloro-fluorocarbonados |
| <ul style="list-style-type: none"> • Oxidación de H_2S • Reducción de NO_x (NH_3) (proceso Denox) | <ul style="list-style-type: none"> • Hidrogenación de cinamaldehído • Síntesis de ésteres del ácido cinámico |
| <ul style="list-style-type: none"> • Oxidación y reducción de CO | <ul style="list-style-type: none"> • Ciclohexano (aromatización, isomerización, oxidación, apertura de anillo) |
| <ul style="list-style-type: none"> • Hidrogenación de CO_2 | <ul style="list-style-type: none"> • Conversión de hidrocarburos (alquilación, cracking, hidrocracking, isomerización) |
| <ul style="list-style-type: none"> • Hidrólisis de H_2O. | <ul style="list-style-type: none"> • Deshidratación |
| Reacciones orgánicas | <ul style="list-style-type: none"> • Epoxidación (ciclohexeno, olefinas, α-pineno, propileno, estireno) |
| <ul style="list-style-type: none"> • Aromatización | <ul style="list-style-type: none"> • Reacción de Friedel-Craft (alquilación de butilfenol) |
| <ul style="list-style-type: none"> • Hidrocarburos aromáticos (desproporción, hidroalquilación, hidrogenación, hidroxilación, nitración, oxidación, oxihalogenación, etc.) | <ul style="list-style-type: none"> • Reacción de Fisher-Tropsch (hidrogenación de CO) |
| <ul style="list-style-type: none"> • Condensación aldólica | <ul style="list-style-type: none"> • Metanol \rightarrow gasolina |
| <ul style="list-style-type: none"> • Alquilación (anilina, benceno, bifenilo, etilbenceno, naftaleno, etc.) | <ul style="list-style-type: none"> • Metanación |
| <ul style="list-style-type: none"> • Transposición de Beckman | <ul style="list-style-type: none"> • Reducción de Meerwin-Ponndorf-Verley |
| <ul style="list-style-type: none"> • Hidrogenación enantioselectiva | <ul style="list-style-type: none"> • Oxihalogenación de compuestos aromáticos |
| <ul style="list-style-type: none"> • Metano (activación, oxidación fotocatalítica) | <ul style="list-style-type: none"> • Reacción de Heck (acetofenona + acrilato \rightarrow éster acrílico) |
| <ul style="list-style-type: none"> • Decloración de compuestos aromáticos clorados | <ul style="list-style-type: none"> • Hidrogenación y deshidrogenación |
| <ul style="list-style-type: none"> • Cloración de difenilmetano | <ul style="list-style-type: none"> • Hidrodesalquilación |
| <ul style="list-style-type: none"> • Oxidación de compuestos aromáticos clorados | <ul style="list-style-type: none"> • Reacciones de reformado con selectividad de forma |

En la Tabla 1-6 se correlaciona el descubrimiento de nuevos esqueletos zeolíticos con el número de patentes en EE.UU. y su importancia comercial. A pesar de que en los últimos 50 años ha habido un gran aumento en el descubrimiento de nuevas estructuras zeolíticas, sólo una fracción muy pequeña de éstas suele encontrar una aplicación práctica en procesos industriales a gran escala (Scott, *et al.* 2003).

Tabla 1-6. Correlación de las estructuras obtenidas con el número de patentes y su uso comercial (Scott, *et al.* 2003).

| Década | Nuevas estructuras conocidas | Patentes EE.UU. | Estructuras comercializadas |
|-----------|------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| 1950–1969 | 27 | 2900 | 3 |
| 1970–1979 | 11 | 4900 | 1 |
| 1980–1989 | 26 | 7400 | 2 |
| 1990–1999 | 61 | 8200 | 5 |
| Total | 125 | 23400 | 11 |

2.4.3. Agentes de intercambio iónico:

El principal uso de zeolitas como agentes de intercambio iónico es la disminución de la dureza de las aguas en la industria de los detergentes y su utilización como sustituto de los fosfatos. Representan más del 80% del uso industrial que tienen hoy en día las zeolitas. La principal ventaja que presenta este tipo de materiales en este aspecto es la altísima selectividad de la zeolita A hacia el Ca^{2+} .

Existen una serie de aplicaciones que hacen uso de determinadas zeolitas de origen natural para conseguir extraer, mediante procesos de intercambio iónico, los radioisótopos Cs^+ y Sr^{2+} de las corrientes de residuos radiactivos (Flanigen 1980; Misaelides *et al.* 1999).

2.4.4. Otras Aplicaciones:

La tabla 1-7 proporciona algunos ejemplos de aplicaciones que poseen las zeolitas relacionadas con la salud, así como en diversas áreas como la ganadería (Galarneau, *et al.* 2001). Las membranas zeolíticas permiten llevar a cabo de forma acoplada en un mismo dispositivo las reacciones orgánicas a las que hacíamos referencia anteriormente y la separación de los productos obtenidos en las mismas. Los tamices moleculares con propiedades redox encuentran uso en química fina. Otros campos de aplicación importantes lo constituyen su utilización como sensores, en transformaciones fotoquímicas orgánicas y en la conversión de la energía solar, así como en la eliminación de olores y como aditivos plásticos (Mintova y Bein 2001; Ramamurthy 2000; Vaidyalingam *et al.* 2008).

Tabla 1-7. Aplicaciones de las zeolitas en ciencias de la salud (Galarneau, *et al.* 2001)

| | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Desintoxicación de micotoxinas. • Control de insectos (semioquímicos adsorbidos en zeolitas y control de las tasas de difusión-desorción de feromonas). • Encapsulación e inmovilización de materiales proteicos en zeolitas. (citocromo c). • Industria de aves de corral: aditivo para piensos, fijador de toxinas para la protección del medio ambiente y conversión del estiércol de gallina en abono desodorizado. • Producción láctea y alimentación de animales de granja. | <ul style="list-style-type: none"> • Aplicaciones biomédicas: <ul style="list-style-type: none"> ○ Desintoxicantes. ○ Descontaminantes. ○ Adyuvantes de vacunas. ○ Agentes antibacterianos. ○ Mimética enzimática. ○ Liberación controlada. ○ Tto. de la diabetes mellitus tipo 2. ○ Adyuvantes antitumorales ○ Agentes antidiarreicos ○ Hemodiálisis ○ Contraste en resonancia magnética • Formación de huesos. • Biosensores. |
|---|--|

3. LOS LÍQUIDOS IÓNICOS (LIs):

Los líquidos iónicos (LIs) constituyen una amplia familia de compuestos químicos extremadamente versátiles en virtud a su naturaleza y estructura molecular por una parte y a sus particulares propiedades por otra. Es por ello que estos están despertando gran interés en diversos campos de la química moderna.

Tal introducción se hace necesaria por el hecho de que parte importante de la presente Tesis Doctoral versará sobre el efecto que tiene la presencia de los mismos en el gel de síntesis. Es decir, se estudiará como algunos de estos compuestos intervienen en el proceso de cristalización de las zeolitas actuando como ADEs, dirigiendo el proceso para la obtención de una fase zeolítica determinada.

Hasta el siglo XIX los conocimientos químicos que poseían los científicos procedían del estudio de las reacciones con sólidos y de las reacciones en fase gas o en fase acuosa. Los productos que aportaba la industria química se limitaban a los que procedían de materias primas sólidas o de reactivos solubles en agua. Con la aparición de los disolventes orgánicos, junto con otros tales como el amoníaco líquido, fluidos supercríticos o compuestos perfluorados se inicia el estudio y la utilización de reacciones que hasta este momento estaban vetadas por la insolubilidad de los reactivos en agua. Pero todos estos medios de reacción tienen una característica común: son disolventes moleculares.

Con el descubrimiento de compuestos iónicos cuya temperatura de fusión es inferior a 100°C se dispone de una nueva familia de disolventes cuyas propiedades ofrecen muchas ventajas potenciales, frente a los disolventes orgánicos convencionales, para la síntesis de

compuestos orgánicos y para la extracción de determinados componentes de una mezcla.

El requisito que debe satisfacer el líquido iónico (en lo sucesivo LI) es su adaptación a las condiciones en las que se realiza la transformación química. Esta adaptación implica que debe ser líquido a la temperatura de operación y que no debe reaccionar, alterar o alterarse, en presencia de los reactivos, productos o catalizadores, necesarios para que tenga lugar la reacción.

3.1. Naturaleza de los líquidos iónicos:

La bibliografía científica, al igual que la literatura de patentes, reserva el término líquido iónico para designar a los compuestos que están formados exclusivamente por iones y que son líquidos a temperaturas moderadas (límite superior del orden de los 100°C).

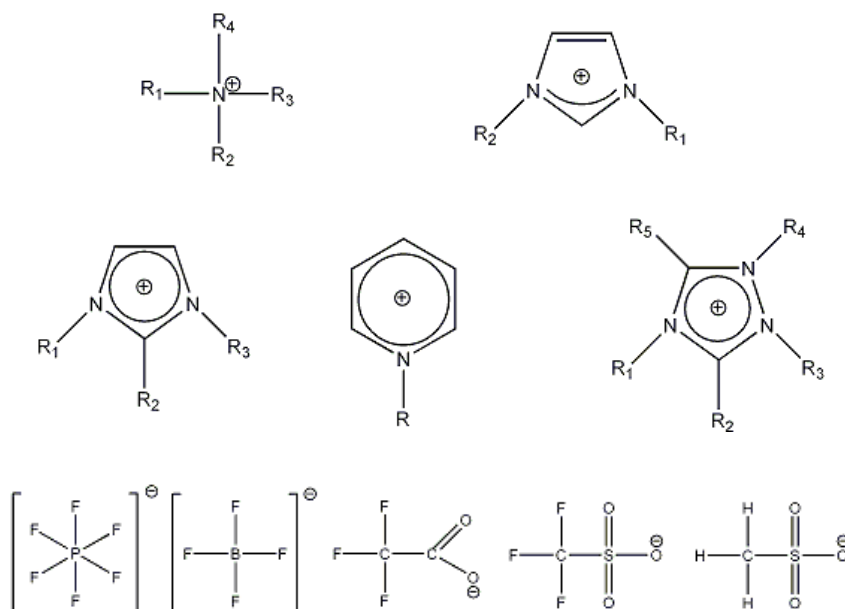


Figura 1-5. Algunos cationes (arriba) y aniones (abajo) que forman LIs.

Mientras que los líquidos ordinarios están formados esencialmente por moléculas eléctricamente neutras, los LIs lo están en gran parte por iones y/o pares de iones de vida corta. En general, los líquidos iónicos consisten en una sal donde uno o ambos iones son grandes, y el catión tiene un bajo grado de simetría y contiene un heteroátomo (N, P, B). Estos factores tienden a reducir la energía de red de la forma cristalina de la sal, y por lo tanto bajar su punto de fusión (Gordon et al. 1998).

Entre los cationes más usuales se encuentran los cationes de amonio cuaternario y las de aminas heterocíclicas, como las derivadas de la piridina y dialquill y trialquilderivados del imidazol. Entre los aniones más usuales están el PF_6^- (hexafluorofosfato), BF_4^- (tetrafluoroborato), $\text{CF}_3\text{-COO}^-$ (trifluoroacetato), $\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$ (trifluorosulfonato o triflato), SbF_6^- (hexafluoro antimoniato) (figura 1-5).

El primer LI a temperatura ambiente descubierto fue el nitrato de etilamonio ($[\text{EtNH}_3] [\text{NO}_3]$) en 1914 (Walden 1914). Sin embargo el interés por éstos no se desarrolló hasta el descubrimiento de LIs binarios obtenidos a través de mezclas de cloruro de aluminio y cloruro de N-alquilpiridinio (Chum et al. 1975) o de 1,3-dialquilimidazolio (Wilkes et al. 1982).

3.2. Propiedades de los líquidos iónicos:

Desde la aparición en las primeras publicaciones de estas familias de compuestos, se han llevado a cabo un gran número de estudios tanto de sus propiedades como de sus aplicaciones. Muchos han sido los autores que han investigado en este campo, incluyendo Welton (Welton 1999), Holbrey (Holbrey et al. 1999), y Seddon (Seddon 1997).

Las propiedades físico-químicas dependen en gran medida de la naturaleza del catión, así como de la longitud de las cadenas alquílicas laterales y de su potencial funcionalización. Entre las propiedades más destacables de los LIs podríamos mencionar las siguientes:

- Gran versatilidad y poder como disolventes para la mayoría de compuestos orgánicos o inorgánicos, polares o apolares, incluso materiales poliméricos (Romero 2008).
- Una muy baja presión de vapor y amplio rango de estabilidad térmica, lo que constituye un gran atractivo para que sustituyan a los compuestos orgánicos volátiles como disolventes y permitan desarrollar una química más limpia y sostenible.
- Buena estabilidad térmica (Ngo et al. 2000).
- Alta conductividad iónica (McEwen et al. 1999).
- Baja toxicidad. Las bajas presiones de vapor de los líquidos iónicos hacen que las medidas de su toxicidad química en el aire (TLV y MAK) sean irrelevantes. Esta medida de la toxicidad pone de manifiesto que sus valores son similares a los obtenidos con disolventes convencionales.
- Fácilmente recuperables y reciclables (Fernandez et al. 2011)
- Amplio espectro de propiedades físicas y químicas en función de la naturaleza de los cationes y aniones (tabla 1-8). Control sobre la miscibilidad del LI con otros disolventes en función del anión utilizado y las cadenas orgánicas del catión (Olivier-Bourbigou y Magna 2002).

- Además de actuar como disolventes en algunas reacciones, son susceptibles de tener un papel mucho más activo ya que pueden actuar como catalizadores.

Tabla 1-8. Propiedades físicas del LI con catión 1-butil-3-metilimidazol en función del anión y comparación con las mismas propiedades del agua (Olivier-Bourbigou and Magna, 2002)

| Anión | Punto de Fusión (°C) | Densidad (g/cm ³) | Viscosidad (mPa·s) | Conductividad (S/m) |
|---|----------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------------|
| [BF ₄] ⁻ | -82 | 1.17(30°C) | 233(30°C) | 0.173(25°C) |
| [PF ₆] ⁻ | -61 | 1.37(30°C) | 312(30°C) | 0.146(25°C) |
| [CF ₃ SO ₃] ⁻ | 61 | 1.290(20°C) | 90(20°C) | 0.37(20°C) |
| [CF ₃ CO ₂] ⁻ | -50/-30 | 1.209(21°C) | 73(20°C) | 0.32(20°C) |
| [NTf ₂] ⁻ | -4 | 1.429(19°C) | 52(20°C) | 0.39(20°C) |
| H ₂ O | 0 | 0.998(20°C) | 1(20°C) | 5.5·10 ⁻⁶ (20°C) |

3.3. Aplicaciones de los líquidos iónicos:

Dentro de la gran variabilidad que presentan, destacan sus aplicaciones como:

- Dispositivos electroquímicos tales como supercondensadores, celdas de combustible, celdas fotovoltaicas y baños electrolíticos entre otros. Todo ello gracias a su amplia estabilidad electroquímica, alta conductividad y amplio rango térmico de uso (Caja *et al.* 2000a; Caja *et al.* 2000b; Tsuda y Hussey 2007).
- Como disolventes de reacciones orgánicas o catalíticas: aportan un aumento en la velocidad de la reacción y una mejora en la selectividad respecto a otros disolventes orgánicos. Muchas son las publicaciones que ponen de manifiesto las aplicaciones de los LIs como medio de reacción (Olivier-Bourbigou y Magna 2002).

Adicionalmente, permiten una separación de los productos y una recuperación de los catalizadores mucho más simple evitando así el excesivo consumo de materias primas (Keim et al. 1999; Sellin et al. 2001).

- c) Como catalizadores soportados sobre sólidos: permiten una mejor separación de los productos, una mejor dispersión del catalizador y la posibilidad de recuperar el catalizador fácilmente, por la combinación del carácter homogéneo y heterogéneo del conjunto, alargando su vida útil considerablemente (DeCastro et al. 2000). Muchos son los trabajos llevados a cabo con el fin de obtener LIs soportados (Jeon et al. 2007; Lesniewski et al. 2007).

Sumando a este conjunto de propiedades y aplicaciones, resulta importante destacar como los LIs pueden actuar como plantillas o andamiajes en la síntesis de óxidos inorgánicos merced a la capacidad que éstos presentan de formar un sistema de puentes de hidrógeno extendidos en estado líquido con un elevado grado de estructuración (Antonietti, *et al.* 2004; Sánchez Avellaneda, *et al.* 2009).

Hay pocos ejemplos de la utilización de LIs en la preparación de materiales porosos no zeolíticos como MCM-41, sílice mesoporosa o Xero-y aerogeles (Adams *et al.* 2001; Karout y Pierre 2007; Zhang *et al.* 2009; Zhou *et al.* 2004). También se ha investigado sobre el papel que éstos desempeñan como disolvente y como plantilla en la síntesis de aluminofosfatos (Cooper *et al.* 2004; Morris 2008; Morris 2009; Parnham y Morris 2007), sin embargo, es poco conocido la aplicación de LIs en la síntesis de zeolitas de elevado contenido en sílice (Martin *et al.* 2010; Mignoni *et al.* 2010).

4. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS:

Los objetivos que nos hemos marcado para el desarrollo de este trabajo de investigación se enumeran a continuación.

Se pretende sintetizar y caracterizar un conjunto de materiales zeolíticos de alto contenido en silicio, para lo que se modificarán y optimizarán las condiciones experimentales a utilizar con el propósito de: a) comprender los mecanismos implicados en dicho proceso y b) obtener muestras constituidas por una sola fase zeolítica.

Se pretende conseguir un mayor conocimiento de los factores que entran en juego a la hora de que se obtenga una estructura determinada. Para ello utilizaremos como agentes directores de estructura una serie de líquidos iónicos constituidos por cationes orgánicos aromáticos, basados en anillos imidazolio cargados. El uso de estos cationes imidazolio se debe a los estudios reportados en la bibliografía que establecen una fuerte interacción y un gran efecto director en la síntesis de zeolitas.

Para conseguir ese objetivo general, en primer lugar se diseñaron y sintetizaron una serie de cationes orgánicos aromáticos tipo imidazolio variando sistemáticamente la forma, tamaño y flexibilidad conformacional. En este sentido, se modificarán parámetros tales como la naturaleza de las cadenas alquílicas sustituyentes del catión y la naturaleza de los aniones.

Se dedica un capítulo completo, en el que se colaboró con químicos teóricos, con el objetivo de entender mejor los resultados experimentales y, especialmente, los efectos de dirección de estructura observados. Por último, se intentó sistematizar las observaciones para extraer conclusiones relevantes.

Adicionalmente se discute el papel que desempeñan otros factores tales como la fuente de silicio, tiempos y temperaturas de los diferentes procesos de síntesis, así como de otros aspectos composicionales que se discutirán en capítulos posteriores.

La presente tesis doctoral ha sido estructurada en cuatro capítulos y un anexo. En el primer capítulo se presenta una descripción de las zeolitas (estructura, síntesis, aplicaciones, etc...) y de los líquidos iónicos, así como la enumeración de los objetivos de la tesis doctoral. El segundo capítulo expone los diferentes materiales y protocolos utilizados en los procesos de preparación de las zeolitas y de los líquidos iónicos; así como las técnicas de caracterización empleadas una vez obtenidos. Asimismo, se enumeran los distintos parámetros de síntesis que se van a modificar y estudiar. El capítulo tres se enfoca en la exposición de los resultados experimentales obtenidos en cada uno de los diferentes procesos de síntesis. Además se presenta un ejemplo de aplicación de una serie de zeolitas obtenidas, como catalizadores en un proceso de cloración de tolueno en fase líquida. En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos hasta la fecha de los diferentes estudios teóricos que se están aplicando sobre los sistemas [líquido iónico-gel de síntesis] y [líquido iónico-esqueleto zeolítico] con objeto de arrojar luz sobre los mecanismos implicados en la formación de las zeolitas y como afectan los líquidos iónicos a la estabilidad de las mismas. Para finalizar, en el anexo I se enumeran y se describen detalladamente las principales estructuras zeolíticas que se mencionan en este trabajo de investigación.

5. **BIBLIOGRAFÍA:**

Abrishamkar, M. y Kahkeshi, F. B. Synthesis and characterization of nano-ZSM-5 zeolite and its application for electrocatalytic oxidation of formaldehyde over modified carbon paste electrode with ion exchanged synthesized zeolite in alkaline media. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 10.1016/j.micromeso.2012.1004.1040.

Adams, C. J.; Bradley, A. E. y Seddon, K. R. The Synthesis of Mesoporous Materials Using Novel Ionic Liquid Templates in Water. *Australian Journal of Chemistry*, 2001, 54(11), 679-681.

Aiello, R. y Barrer, R. M. Hydrothermal chemistry of silicates. Part XIV. Zeolite crystallisation in presence of mixed bases. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1970, (0), 1470-1475.

Anderson, M. W.; Klinowski, J. y Liu, X. S. Alumination of highly siliceous zeolites. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1984 1984, (23), 1596-1597.

Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarsly, B. y Zhou, Y. Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(38), 4988-4992.

Argauer, R. J. y Landolt, G. R. Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same. 1972.

Baerlocher, C. y Mccusker, L. B. 1996, Database of Zeolite Structures. In.: *Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC)*.

Baerlocher, C.; Mccusker, L. B. y Olson, D. H. 2007. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Edition ed. Amsterdam, NLD Elsevier Science & Technology 405 p. ISBN 9780080554341

Barrer, R. M. Syntheses and reactions of mordenite. *Journal of the Chemical Society*, 1948a, (DEC), 2158-&.

Barrer, R. M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. *Journal of the Chemical Society*, 1948 1948b, 2, 127-132.

Barrer, R. M. Zeolites and their synthesis. *Zeolites*, 1981 1981, 1(3), 130-140.

Barrer, R. M. 1982. *Hydrothermal chemistry of zeolites*. edited by Ny New York, United States: Acad. Press Edtion ed. New York. ISBN 0-12-079360-1

Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W. y Meier, W. M. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1959, 195-208.

Barri, S. A. y Yound, D. Eur. Patent number 0,130,130. 1985.

Barthomeuf, D. Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1996 1996, 38(4), 521-612.

Bekkum, H. V.; Flanigen, E. M. y Jansen, J. C. In Elsevier ed. *Introduction to zeolite science and practice*. Amsterdam, 1991, vol. 58, p. 754.

Bibby, D. M. y Dale, M. P. Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous systems. *Nature*, 1985, 317(6033), 157-158.

Bibby, D. M.; Milestone, N. B. y Aldridge, L. P. Silicalite-2, a silica analogue of the aluminosilicate zeolite ZSM-11. *Nature*, 1979, 280(5724), 664-665.

Breck, D. W. Google Patents. Crystalline zeolite y. 1964.

Breck, D. W. 1974. *Zeolite molecular sieves : structure, chemistry, and use*. edited by John Wiley & Sons. Edtion ed. New York.

Breck, D. W.; Eversole, W. G. y Milton, R. M. New synthetic crystalline zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 1956a, 78(10), 2338-2339.

Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M.; Reed, T. B. y Thomas, T. L. Crystalline zeolites. 1. The properties of a new synthetic zeolite, Type-A. Journal of the American Chemical Society, 1956b, 78(23), 5963-5971.

Caja, J.; Dunstan, T. D. J.; Katovic, V. y Ryan, D. M. 2000a, In.: Proceedings of the 39th Power Sources Conference, p. 124.

Caja, J.; Dunstan, T. D. J.; Ryan, D. M. y Katovic, V. 2000b, In.: Proc. Electrochem. Soc., vol. 99-41, p. 150.

Cambor, M. A.; Villaescusa, L. A. y Díaz-Cabañas, M. J. Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoride media. Topics in Catalysis, 1999/07/01 1999, 9(1-2), 59-76.

Čejka, J.; Centi, G.; Perez-Pariente, J. y Roth, W. J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. Catalysis Today, 2012, 179(1), 2-15.

Čejka, J.; Peréz-Pariente, J. y Roth, W. J. 2008. *Zeolites: From Model Materials to Industrial Catalyst*. Edition ed. Kerala (India): Transworld Research Network. ISBN 978-81-7895-330-4.

Coker, E. N.; Jansen, J. C.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; Drenzo, F.; Fajula, F. y Sacco Jr, A. The synthesis of zeolites under micro-gravity conditions: a review. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 23(1-2), 119-136.

Cooper, E. R.; Andrews, C. D.; Wheatley, P. S.; Webb, P. B.; Wormald, P. y Morris, R. E. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. Nature, Aug 2004, 430(7003), 1012-1016.

Corbin, D. R.; Abrams, L.; Jones, G. A.; Smith, M. L.; Dybowski, C. R.; Hriljac, J. A. y Parise, J. B. Entrapment and controlled-release of Xe in Cd²⁺-exchanged zeolite Rho. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, Jun 1993, (12), 1027-1029.

Corma, A. Towards a rationalization of zeolite and zeolitic materials synthesis. In I. M. Claeys E. Van Steen yL. H. Callanan eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 2004, vol. Volume 154, Part A, p. 25-40.

Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J. y Fornés, V. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of a Large-Pore Tridirectional Zeolite, H-ITQ-7. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(13), 2346-2349.

Cundy, C. S. y Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, Mar 2003, 103(3), 663-701.

Cundy, C. S. y Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, Jul 5 2005, 82(1-2), 1-78.

Chen, N. Y. y Degnan, T. F. Industrial catalityc applications of zeolites. *Chemical Engineering Progress*, Feb 1988, 84(2), 32-41.

Chen, N. Y.; Garwood, W. E. y Dwyer, F. G. 1989. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. Edtion ed. New York: Marcel Dekker. 320 p.

Cheng, X.-W.; Zhong, Y.; Wang, J.; Guo, J.; Huang, Q. y Long, Y.-C. Studies on modification and structural ultra-stabilization of natural STI zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 83(1-3), 233-243.

Chu, P. Google Patents. Crystalline zeolite ZSM-11. number 3709979. 1973.

Chum, H. L.; Koch, V. R.; Miller, L. L. y Osteryoung, R. A. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room-temperature molten-salt. *Journal of the American Chemical Society*, 1975 1975, 97(11), 3264-3265.

Dano, M. Crystal structure of tugtupite - A new mineral $\text{Na}_8\text{Al}_2\text{Be}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{Cl})_2$. *Acta Crystallographica*, 1966, 20, 812-&.

Davis, M. E. y Lobo, R. F. Zeolite and molecular-sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, Jul-Aug 1992, 4(4), 756-768.

Decastro, C.; Sauvage, E.; Valkenberg, M. H. y Hölderich, W. F. Immobilised Ionic Liquids as Lewis Acid Catalysts for the Alkylation of Aromatic Compounds with Dodecene. *Journal of Catalysis*, 2000, 196(1), 86-94.

Degnan, T. F. Applications of zeolites in petroleum refining. *Topics in Catalysis*, 2000, 13(4), 8.

Dwyer, F. G. 1981. *Catalysis of Organic Reactions*. edited by W. R. Mose. Edition ed. New York: Marcel Dekker. 484 p. ISBN 0-8247-1341-9

Earley, J. W. y Milne, I. H. Google Patents. Manufacture of synthetic sodalite. 1959.

Epping, J. D. y Chmelka, B. F. Nucleation and growth of zeolites and inorganic mesoporous solids: Molecular insights from magnetic resonance spectroscopy. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Jun 2006, 11(2-3), 81-117.

Ert, G.; Knözinger, H. y Weitkamp, J. 1997. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Edition ed.: Willey-VCH. 2801 p. ISBN 3527292128.

Ertl, G.; Knözinger, H. y Weitkamp, J. 1999. *Preparation of solid catalysts*. Edition ed. Weinheim: Willey-VCH. ISBN 3-527-29826-6

Feijen, E. J. P.; Martens, J. A. y Jacobs, P. A. Zeolites and their Mechanism of Synthesis. In H. G. Karge H. Pfeifer J. Weitkamp yW. Hölderich eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 1994, vol. Volume 84, p. 3-21.

Fernandez, J. F.; Neumann, J. y Thoming, J. Regeneration, Recovery and Removal of Ionic Liquids. *Current Organic Chemistry*, Jun 2011, 15(12), 1992-2014.

Ferreira, L.; Fonseca, A. M.; Botelho, G.; Aguiar, C. A. y Neves, I. C. Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 160(0), 126-132.

Flanigen, E. M. Molecular sieve zeolite technology-the first twenty-five years. Pure & Appl.Chem., 1980, 52, 20.

Flanigen, E. M.; Bennett, J. M.; Grose, R. W.; Cohen, J. P.; Patton, R. L.; Kirchner, R. M. y Smith, J. V. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular-sieve. Nature, 1978, 271(5645), 512-516.

Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C.; Klinowski, J.; Thomas, J. M. y Ramdas, S. Resolving crystallographically distinct tetrahedral sites in silicalite and ZSM-5 by solid-state NMR. Nature, 1982, 296(5857), 530-533.

Galarneau, A.; Fajula, F.; Di Renzo, F. y Vedrine, J. 2001, Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century. In. Montpellier, France: Elsevier, vol. 135, p. 1-443.

Garcés, J. M.; Kuperman, A.; Millar, D. M.; Olken, M. M.; Pyzik, A. J. y Rafaniello, W. Synthetic Inorganic Materials. Advanced Materials, 2000, 12(23), 1725-1735.

Gordon, C. M.; Holbrey, J. D.; Kennedy, A. R. y Seddon, K. R. Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. Journal of Materials Chemistry, Dec 1998, 8(12), 2627-2636.

Hammonds, K. D.; Heine, V. y Dove, M. T. Rigid-unit modes and the quantitative determination of the flexibility possessed by zeolite frameworks. Journal of Physical Chemistry B, Mar 1998, 102(10), 1759-1767.

Hannus, I.; Kiricsi, I.; Fejes, P. y Nagy, B. Reactions of zeolites with volatile halides .5. Investigation of phosgene-dealuminated mordenites with Si-29, Al-27, Na-23 MAS NMR technique. Magyar Kemiai Folyoirat, Apr 1996, 102(4), 203-210.

Hassan, I. y Grundy, H. D. The crystal-structure and thermal-expansion of tugtupite, $\text{Na}_8\text{Al}_2\text{Be}_2\text{Si}_8\text{O}_{24} \text{Cl}_2$. Canadian Mineralogist, Jun 1991, 29, 385-390.

Higgins, J. B.; Heaney, P. J.; Prewitt, C. T. y Gibbs, G. V. Silica: Physical behavior, geochemistry and materials applications. In Mineralogical Society

Of America ed. *Silica: Physical behavior, geochemistry and materials applications*. Washintong, DC, 1994, vol. 29, p. 507-543.

Holbrey, J. D.; Rooney, D. y Seddon, K. R. Use of ambient-temperature ionic liquids as reaction media for clean synthesis. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, Aug 1999, 218, U800-U800.

International Conference on Molecular Sieves, U. O. C. 1977. *Molecular sieves II : [program papers] / fourth international conference ; co-sponsored by the Divisions of Colloid and Surface Chemistry, Petroleum Chemistry, and Physical Chemistry of the American Chemical Society and the University of Chicago at the University of Chicago, Chicago, Ill., April 18-22, 1977 ; James R. Katzer, editor*. edited by James R. Katzer, Colloid American Chemical Society. Division Of yChemistry Surface. Edtion ed. Washington: American Chemical Society. ISBN 0841203628.

Jeon, E. H.; Nguyen, M. D.; Chung, C. I.; Kim, Y. J.; Kim, H. S.; Cheong, M. y Lee, J. S. Polymer-supported methylselenite for the oxidative carbonylation of aniline. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 332(1), 65-69.

Karout, A. y Pierre, A. C. Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(30-31), 2900-2909.

Keim, W.; Vogt, D.; Waffenschmidt, H. y Wasserscheid, P. New Method to Recycle Homogeneous Catalysts from Monophasic Reaction Mixtures by Using an Ionic Liquid Exemplified for the Rh-Catalysed Hydroformylation of Methyl-3-pentenoate. *Journal of Catalysis*, 1999, 186(2), 481-484.

Klinowski, J.; Thomas, J. M.; Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C. y Hartman, J. S. A highly siliceous structural analog of zeolite Y: high-resolution solid-state silicon-29 and aluminum-27 NMR studies. *Inorganic Chemistry*, 1983/01/01 1983, 22(1), 63-66.

Klotz, M. R. Crystalline borosilicate and process of preparation. number US4269813 A. 1981.

Kubota, Y.; Inagaki, S.; Nishita, Y.; Itabashi, K.; Tsuboi, Y.; Syahylah, T. y Okubo, T. Remarkable enhancement of catalytic activity and selectivity of MSE-type zeolite by post-synthetic modification. *Catalysis Today*, 2015, 243(0), 85-91.

Kulkarni, S. J. Recent trends in the applications of zeolites and molecular sieves for the synthesis of speciality and fine chemicals. In T. S. R. Prasada Rao y G. Murali Dhar eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 1998, vol. Volume 113, p. 151-161.

Lesniewski, A.; Niedziolka, J.; Palys, B.; Rizzi, C.; Gaillon, L. y Opallo, M. Electrode modified with ionic liquid covalently bonded to silicate matrix for accumulation of electroactive anions. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(10), 2580-2584.

Lim, I. H.; Schrader, W. y Schüth, F. The formation of zeolites from solution – Analysis by mass spectrometry. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 10.1016/j.micromeso.2012.1004.1059.

Loewenstein, W. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, 1954 1954, 39(1-2), 92-96.

Lok, B. M.; Cannan, T. R. y Messina, C. A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. *Zeolites*, 1983, 3(4), 282-291.

Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R. y Flanigen, E. M. *Crystalline Silicoaluminophosphates*. 1984.

Lons, J. y Schulz, H. Strukturverfeinerung von sodalith $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. *Acta Crystallographica*, 1967, 23, 434-&.

Mamedova, G. A. Hydrothermal synthesis of natrolite-type zeolite in the natural halloysite-obsidian system. *Glass Physics and Chemistry*, 2014/05/01 2014, 40(3), 380-383.

Marosi, L. D. C. D.; Stabenow, J. D. P. D. y Schwarzmann, M. D. C. Google Patents. Kristalline eisensilikate mit zeolithstruktur Crystalline iron silicates having a zeolite. 1980.

Martin, A.; Ivanova, S.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A. y Odriozola, J. A. Synthesis of ionic liquid templated zeolite like structures. In E. M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. A. Jacobs, J. A. Martens y P. Ruiz eds. *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts: Proceedings of the 10th International Symposium*. 2010, vol. 175, p. 597-600.

Martínez Blanes, J. M.; Szyja, B. M.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. Á.; Hensen, E. J. M.; Odriozola, J. A. y Ivanova, S. Multiple Zeolite Structures from One Ionic Liquid Template. *Chemistry – A European Journal*, 2013, 19(6), 2122-2130.

Mcewen, A. B.; Ngo, H. L.; Lecompte, K. y Goldman, J. L. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(5), 8.

Meier, W. M. y Olson, D. H. 1978. *Atlas of Zeolite Structure Types*. Edition ed. Zurich: Juris Druck & Verlag AG.

Meng, X.; Wu, Q.; Chen, F. y Xiao, F.-S. Solvent-free synthesis of zeolite catalysts. *Science China-Chemistry*, Jan 2015, 58(1), 6-13.

Mignoni, M. L.; De Souza, M. O.; Pergher, S. B. C.; De Souza, R. F. y Bernardo-Gusmao, K. Nickel oligomerization catalysts heterogenized on zeolites obtained using ionic liquids as templates. *Applied Catalysis a-General*, Feb 10 2010, 374(1-2), 26-30.

Milton, R. M. Molecular Sieve Adsorbents. number US2882243 A. 1959.

Mintova, S. y Bein, T. Nanosized zeolite films for vapor-sensing applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 50(2-3), 159-166.

Misaelides, P.; Macasek, F.; Pinnavaia, T. J. y Coletta, C. 1999, Natural Microporous Materials in Environmental Technology. In Kluwer Academic Publishing. Smolenice Castle, Eslovaquia, vol. 362, p. 516.

Morris, R. E. Ionic Liquids and Microwaves—Making Zeolites for Emerging Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(3), 442-444.

Morris, R. E. Ionothermal synthesis-ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials. *Chemical Communications*, 2009, (21), 2990-2998.

Morris, R. E. y Weigel, S. J. The synthesis of molecular sieves from non-aqueous solvents. *Chemical Society Reviews*, 1997, 26(4), 309-317.

Ngo, H. L.; Lecompte, K.; Hargens, L. y McEwen, A. B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 2000, 357–358(0), 97-102.

Olivier-Bourbigou, H. y Magna, L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 182–183(0), 419-437.

Parnham, E. R. y Morris, R. E. Ionothermal Synthesis of Zeolites, Metal–Organic Frameworks, and Inorganic–Organic Hybrids. *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40(10), 8.

Pauling, L. The structure of some sodium and calcium aluminosilicates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1930, 16, 453-459.

Plank, C. J.; Rosinski, E. J. y Rubin, M. K. Crystalline Zeolite and Method of Preparing Same. number US4016245 A. 1977.

Ramamurthy, V. Controlling photochemical reactions via confinement: zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, 1(2), 145-166.

Rigo, R. T.; Prigol, C.; Antunes, Â.; Z. Dos Santos, J. H. y Pergher, S. B. C. Synthesis of ZK4 zeolite: An LTA-structured zeolite with a Si/Al ratio greater than 1. *Materials Letters*, 2013, 102–103(0), 87-90.

Romero, A. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 2008 2008, 102, 12.

Rubin, M. K.; Plank, C. J. y Rosinski, E. J. ZSM-12 zeolite composition, method of preparing same and catalytic conversion therewith. number EP0013630 A1. 1980.

Rubin, M. K.; Rosinski, E. J. y Plank, C. J. Crystalline Zeolite ZSM-34 and Method of Preparing the Same. number US4086186 A. 1978.

Sahl, K. y Chatterjee, N. D. Crystal-structure of synthetic $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bicchulit). *Naturwissenschaften*, 1977, 64(2), 94-94.

Sánchez Avellaneda, R.; Ivanova, S.; Sanz, O.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A. y Odriozola, J. A. Ionic liquid templated TiO_2 nanoparticles as a support in gold environmental catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 93(1–2), 140-148.

Sastre, G.; Vidal-Moya, J. A.; Blasco, T.; Rius, J.; Jordá, J. L.; Navarro, M. T.; Rey, F. y Corma, A. Preferential Location of Ge Atoms in Polymorph C of Beta Zeolite (ITQ-17) and Their Structure-Directing Effect: A Computational, XRD, and NMR Spectroscopic Study. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(24), 4722-4726.

Scott, M. A.; Kathleen, A. C. y Prabir, K. D. 2003. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Edition ed.: Marcel Dekker Inc. 1204 p.

Scherser, J. 1996. *Hydrocracking Science and Technology*. Edition ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. 305 p. ISBN 0-8247-9760-4.

Schoonover, M. y Cohn, M. New materials discovery for industrial applications. *Topics in Catalysis*, 2000/09/01 2000, 13(4), 367-372.

Schuth, F. Nucleation and crystallization of solids from solution. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Oct 2001, 5(5), 389-395.

Seddon, K. R. Ionic Liquids for Clean Technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1997, 68(4), 351-356.

Sellin, M. F.; Webb, P. B. y Cole-Hamilton, D. J. Continuous flow homogeneous catalysis: hydroformylation of alkenes in supercritical fluid-ionic liquid biphasic mixtures. *Chemical Communications*, 2001, (8), 781-782.

Smart, L. M., E. 1995. *Química del estado sólido: una introducción*. edited by Addison-Wesley Iberoamerica. Edtion ed. Wilmington (Delaware, E.U.A.). 301 p. ISBN 0201625822 9780201625820.

Smith, J. V. Topochemistry of zeolites and related matherials. 1. Topology and geometry. *Chemical Reviews*, Jan-Feb 1988, 88(1), 149-182.

Stöcker, M.; Karge, H. G.; Jansen, J. C. y Weitkamp, J. 1994. *Advanced Zeolite Science and Applications*. Edtion ed. Amsterdam: Elsevier Science B. V. 691 p. ISBN 0444820019.

Taramasso, M.; Perego, G. y Notari, B. Google Patents. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. 1983.

Taylor, W. H. An X-ray examination of substituted edingtonites. *Mineralogical Magazine*, 1935, 24(151), 12.

Tezak, B. Coulombic and stereochemical factors of colloid stability of precipitating systems. *Discussions of the Faraday Society*, 1966, (42), 175-&.

Thomas, J. M.; Ramdas, S.; Millward, G. R.; Klinowski, J.; Audier, M.; Gonzalez-Calbet, J. y Fyfe, C. A. Surprises in the structural chemistry of zeolites. *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, 45(3), 368-380.

Tschernich, R. W. zeolites of the world. Geoscience Press, Inc., Phoenix, 1992, 563.

Tsuda, T. y Hussey, C. L. Electrochemical Applications of Room-Temperature Ionic Liquids. The Electrochemical Society Interface, 2007, 8.

Vaidyalingam, A. S.; Coutant, M. A. y Dutta, P. K. Electron-Transfer Processes in Zeolites and Related Microheterogeneous Media. In *Electron Transfer in Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, p. 412-486.

Venuto, P. B. 1979. *Fluid catalytic cracking with zeolite catalysts*. Edition ed. New York: Marcel Dekker. 156 p.

Villaescusa, L. A. y Cambor, M. A. 2003. *The fluoride route to new zeolites*. Edition ed. 49 p.

Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T. y Rosinski, E. J. Google Patents. Catalytic composition of a crystalline zeolite. number US3308069 A. 1967.

Walden, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 1914, 405–422.

Wang, L.; Yang, W.; Ling, F.; Shen, Z.; Yang, R.; Sun, W.; Fang, X. y Ji, H. A facile method for the fabrication of IM-5 hollow zeolite sphere in emulsion system. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 163(0), 243-248.

Weisz, P. B. Some classical problems of catalytic science: resolution and implications. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 35–36(0), 1-9.

Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chemical Reviews, Aug 1999, 99(8), 2071-2083.

Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A. y Hussey, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts - A new class of room-temperature ionic liquids for

electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. *Inorganic Chemistry*, 1982, 21(3), 1263-1264.

Wilson, S. T.; Lok, B. M. y Flanigen, E. M. Crystalline Metallophosphate Compositions. number 4,310,440. 1982.

Yilmaz, B. y Mueller, U. Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry. *Topics in Catalysis*, Jun 2009, 52(6-7), 888-895.

Zhang, J.; Ma, Y.; Shi, F.; Liu, L. y Deng, Y. Room temperature ionic liquids as templates in the synthesis of mesoporous silica via a sol-gel method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 119(1-3), 97-103.

Zhou, Y.; Schattka, J. H. y Antonietti, M. Room-Temperature Ionic Liquids as Template to Monolithic Mesoporous Silica with Wormlike Pores via a Sol-Gel Nanocasting Technique 2004, 4(3), 4.

Zones, S. I.; Lee, H.; Davis, M. E.; Casci, J. y Burton, A. W. Strategies in developing routes to commercialization of novel high silica zeolites. In N. Žilková J. Čejka yP. Nachtigall eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 2005, vol. Volume 158, Part A, p. 1-10.

CAPÍTULO II.

MATERIALES Y MÉTODOS:

En este capítulo se procede a describir la metodología empleada en la realización del presente trabajo de investigación. En primer lugar se enumeran los distintos materiales utilizados en cada una de las síntesis realizadas, tanto de aquellas correspondientes a la síntesis de los distintos líquidos iónicos utilizados como la de los agentes directores de estructura, como de las llevadas a cabo a fin de obtener las zeolitas. A continuación se detalla el procedimiento utilizado en dichas síntesis.

En un segundo apartado se describen las distintas técnicas fisicoquímicas que se han empleado para la caracterización de los materiales obtenidos, así como las especificaciones técnicas de los equipos utilizados. Adicionalmente se muestran las variables de operación utilizadas en cada uno de los casos.

1. MATERIALES:

1.1. Síntesis de los líquidos iónicos:

En un primer momento, los LIs utilizados en la obtención de las zeolitas fueron cuatro sales derivadas del catión 1-butil-3-metilimidazol ($[\text{Bmim}]^+$). Como se aprecia en las fórmulas desarrolladas que se presentan en la Figura 2-1, estos LIs se diferencian tan sólo en la naturaleza del correspondiente anión. Como se verá más adelante, la modificación de dicho parámetro composicional influye drásticamente en las propiedades del LI correspondiente, representando de este modo un papel fundamental en el comportamiento que éste desempeña como ADE.

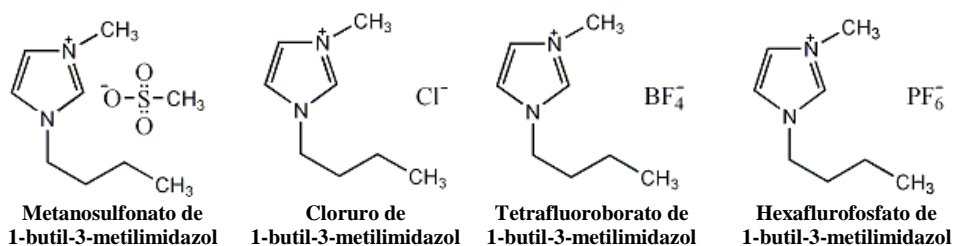


Figura 2-1. LIs utilizados en los que se modifica la naturaleza de los aniones.

Estos compuestos se obtuvieron en el laboratorio siguiendo el método de síntesis propuesto en (Cassol *et al.* 2006) y (Dupont *et al.* 2002).

Los reactivos utilizados en su síntesis fueron:

- Cloruro de metanosulfonilo o cloruro de mesilo: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, 98% Alfa Aesar.
- n-butanol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Alfa Aesar.
- Trietilamina: Et_3N , $\geq 99,8\%$ Alfa Aesar.

- Carbonato de sodio: Na_2CO_3 , 99% Alfa Aesar.
- Diclorometano: CH_2Cl_2 , $\geq 99.8\%$ Fluka.
- 1-metilimidazol: $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, $\geq 99\%$ Aldrich.
- Acetonitrilo: CH_3CN , $\geq 99.8\%$ Sigma-Aldrich.
- Tetrafluoroborato de sodio: NaBF_4 , 98% Sigma-Aldrich.
- Hexafluorofosfato de potasio: KPF_6 , 98% Sigma-Aldrich.

En la exposición de los objetivos realizada en el capítulo introductorio de la presente memoria ya se hizo mención a que se llevarían a cabo una serie de modificaciones en el proceso de síntesis actuándose sobre la forma, tamaño y flexibilidad conformacional del catión orgánico y que para ello se procedería a modificar la naturaleza de las cadenas alquílicas sustituyentes. Para tal cometido se utilizaron en el presente trabajo un segundo set de líquidos iónicos, esta vez comerciales, en los que el parámetro diferenciador fue la longitud de una de las cadenas alquílicas del catión orgánico. Como puede verse en la figura 2-2, disponemos ahora de tres longitudes de cadena alifática diferentes para poder estudiar el efecto que dicho parámetro en las zeolitas obtenidas.

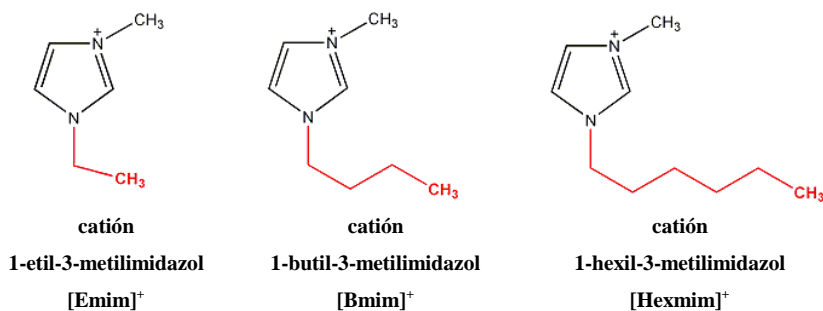


Figura 2-2. Cationes con distintas cadenas alquílicas utilizados.

1.2. Síntesis de las zeolitas:

Para la síntesis de las distintas zeolitas obtenidas en el presente estudio se utilizaron los reactivos químicos que a continuación se enumeran:

- Tetraetoxisilano: TEOS $\text{Si}(\text{EtO})_4$, 99% Alfa Aesar.
- Aerosil: “fumed silica” SiO_2 Degussa.
- Metasilicato sódico: $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Foret S.A.
- LUDOX TMA-34: sílice coloidal 34%, Merck.
- Hidróxido sódico: NaOH 97%, Strem Chemicals.
- Cloruro sódico: NaCl , Panreac.
- Hidróxido potásico: KOH , Alfa Aesar.
- Óxido de aluminio y sodio: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, Alfa Aesar.
- Etanol absoluto: EtOH pro-análisis, Merck.
- Agua destilada.
- Líquido iónico.

2. PROCEDIMIENTOS DE SÍNTESIS:

Pasamos a describir a continuación los distintos procedimientos llevados a cabo en las distintas síntesis descritas en esta memoria, tanto de los líquidos iónicos como de las zeolitas.

2.1. Síntesis de los líquidos iónicos:

- Síntesis del cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio:

La gran mayoría de los procesos de obtención de estos líquidos iónicos comienzan con un proceso de N-alquilación de un N-alquilimidazol utilizándose normalmente un haluro de alquilo como agente alquilante (Dupont, *et al.* 2002) como se muestra en la Figura 2-3:

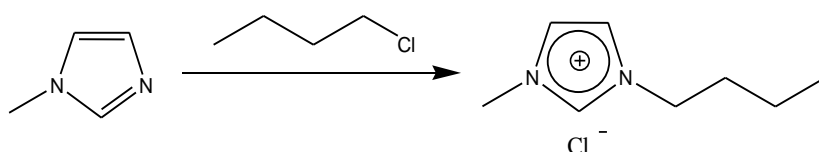


Figura 2-3. Esquema del proceso de N-alquilación

El procedimiento de obtención del mismo se describe a continuación: en un baño de aceite termostatzado se introdujo un matraz de fondo redondo de tres bocas equipado con un adaptador de entrada de nitrógeno, un termómetro, un agitador mecánico y un refrigerador de reflujo. Tras purgar todo el volumen del matraz con nitrógeno, se adicionaron 151,5 g de N-metilimidazol (1,85 mol), 100 ml de acetonitrilo y 220 g de 1-clorobutano (2,4 mol) y se llevó a reflujo suave (75-80°C) durante 48 h. Después se enfrió a temperatura ambiente.

El material volátil se eliminó de la disolución amarilla resultante bajo presión reducida. El resto oleoso de color amarillo claro se volvió a disolver en acetonitrilo (250 ml) y se añadió gota a gota a una solución bien agitada de 1000 ml de acetato de etilo y un cristal de siembra de 1-butil-3-cloruro de metilimidazolio. Tras su adición completa, la mezcla se enfría a -30°C durante 2 h. La solución sobrenadante se eliminó mediante filtración y el sólido blanco resultante se secó a presión reducida a 30°C durante 6 horas para proporcionar 273,2 g de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (84%).

- Síntesis del tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio:

En un matraz de fondo redondo se añadieron 91,6 g de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (0,52 mol) y 66,1 g de tetrafluoroborato de potasio (0,52 mol) en 200 ml de agua destilada. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas dando una mezcla heterogénea. El agua se eliminó a presión reducida a 80°C hasta peso constante. A la suspensión restante se le añadieron 100 ml de diclorometano y 35 g de sulfato de magnesio anhidro. Después de 1 hora la suspensión se filtró y el material volátil se eliminó a presión reducida a 30°C durante 2 horas para dar 98,5 g (83%) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio en forma de líquido viscoso de color amarillo claro.

- Síntesis del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio:

En un matraz de fondo redondo se añadieron 65,6 g de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (0,37 mol) y 69,3 g de hexafluorofosfato de potasio (0,37 mol) en 70 ml de agua destilada. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas proporcionando un sistema de dos fases. La fase orgánica se lavó con 3 x 50 ml de agua y

se secó a presión reducida. A continuación, se adicionaron 100 ml de diclorometano y 35 g de sulfato de magnesio anhidro. Después de 1 hora, la suspensión se filtró y el material volátil se eliminó a presión reducida a 30°C durante 2 horas para dar 84,3 g (79%) de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio en forma de líquido viscoso de color amarillo claro.

- Síntesis del metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio:

Se siguió el procedimiento descrito en (Cassol, *et al.* 2006). Se adicionaron en un matraz de fondo redondo 500 ml de diclorometano, 74,2 ml de trietilamina y 48,57 ml de n-butanol. La mezcla se introdujo en un baño de hielo y se añadieron lentamente 41,3 ml de cloruro de metanosulfonilo (reacción muy exotérmica). Se mantuvo en agitación durante 2 horas, obteniéndose un precipitado de color blanco. Se procedió a su lavado con agua (dos veces con 200 ml cada una) y se separaron fase orgánica y acuosa con la ayuda de un embudo de decantación. En este momento el precipitado se redisolvió en la fase acuosa. Se adicionó carbonato sódico a la fase orgánica para eliminar posibles trazas de agua. Una vez seca se separó el carbonato por filtrado y se evaporó el disolvente a presión reducida.

A continuación 55,14 g del producto obtenido en la etapa anterior se mezcló con 29,74 g de 1-metilimidazol, manteniéndose a temperatura ambiente 24 horas. Para favorecer la cristalización del producto se le adicionaron a la disolución unos pequeños cristales de siembra de metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio y se mantuvo en reposo 72 horas.

Para mejorar la pureza del producto obtenido, se procedió a su recrystalizado por dos veces. Para ello, el producto obtenido se disolvió

en 120 ml de acetona y se puso a reflujo (60°C) durante dos horas, tras lo cual se mantuvo a 5°C durante doce horas en reposo. Por último se eliminó el disolvente a presión reducida.

2.2. Síntesis de las zeolitas:

El procedimiento utilizado para la preparación de las distintas zeolitas se llevó a cabo siguiendo la secuencia que se esquematiza en la figura 2-4. En primer lugar, se adicionan los reactivos y se forma el gel, seguidamente, se deja un periodo de tiempo para que se complete el proceso de hidrólisis. A continuación se procede a la cristalización de la zeolita a partir del gel formado. Por último se procede a su lavado y secado.

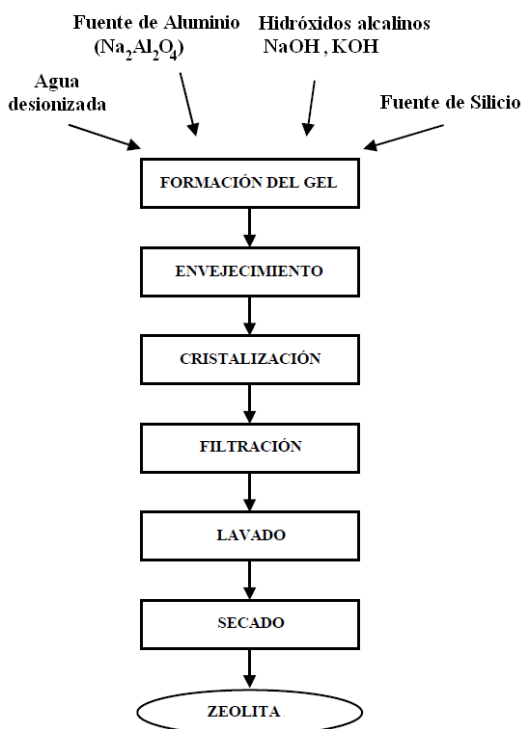


Figura 2-4. Secuencia de etapas en la síntesis de las zeolitas.

Los dos primeros pasos del proceso (formación del gel y envejecimiento) se llevaron a cabo en el dispositivo experimental mostrado en la figura 2-5, mientras que para el proceso de cristalización o tratamiento hidrotermal, se utilizó una estufa que fue modificada añadiéndole un dispositivo de agitación de fabricación propia que puede verse en la figura 2-6.

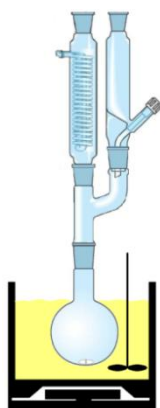


Figura 2-5. Dispositivo experimental donde se llevó a cabo la formación del gel y su envejecimiento.

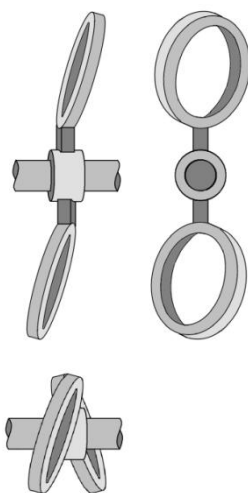


Figura 2-6. Dispositivo experimental donde se llevó a cabo la cristalización de las zeolitas (tratamiento hidrotermal).

Mediante este dispositivo se consigue una homogeneización del medio de reacción en el momento que está teniendo lugar el proceso de cristalización de la zeolita. La disposición inclinada de los diferentes anillos de sujeción de los reactores junto a una velocidad constante de giro de 0,8 revoluciones por segundo, impide que se creen zonas muertas en las que el sólido permanezca inmóvil y surjan así gradientes de concentración en el medio de reacción.

En un matraz de fondo redondo de 500 ml provisto de un refrigerador y de un embudo de adición se termostatóizó en un baño de aceite de glicerina (figura 2-5). Se añadió al mismo, el disolvente (agua, etanol o mezcla etanol/agua), el hidróxido (sódico o potásico), la sal de aluminio ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) y el líquido iónico en este orden. Tras su completa disolución, la mezcla presenta un aspecto homogéneo y transparente.

A continuación, se aumentó la agitación y se añadió la fuente de silicio lenta y continuamente (gota a gota en el caso de líquidos). Una vez finalizada dicha adición se esperaron 2 horas (proceso de hidrólisis o envejecimiento). Transcurridas las dos horas, la mezcla de reacción se transvasa a un reactor hidrotermal de interior de teflón y exterior de acero. Se cierra herméticamente y se introduce en la estufa (figura 2-6) a la temperatura y el tiempo designados. Por último, se saca de la estufa el reactor y se deja enfriar. El sólido resultante se filtra a vacío y se lava con agua (2x100ml), etanol (2x50ml) y acetona (2x50ml) y se deja secar en estufa a 110°C durante una noche.

En las más de 150 síntesis llevadas a cabo en este trabajo de investigación se han modificado diversos parámetros con objeto de estudiar la influencia que cada uno de ellos tiene en la naturaleza y en

las propiedades de los materiales obtenidos. A continuación se exponen los parámetros anteriormente mencionados, así como los valores entre los cuales fueron variados:

- Naturaleza del ADE: Se han utilizado los cuatro líquidos iónicos derivados del catión metilbutilimidazol ([Bmim]Cl, [Bmim]CH₃SO₃, [Bmim]PF₆ y [Bmim]BF₄), así como dos LIs con las cadenas alifáticas sustituyentes de diferente longitud ([Emim]⁺ y [Hexmim]⁺). Adicionalmente, se han realizado otra serie de síntesis en las que se ha prescindido de la utilización de LIs y una en la que se utilizó 1-metilimidazol.
- Fuente de silicio: se han utilizado TEOS, aerosil, LUDOX (TMA-34% wt) y metasilicato sódico (Na₂SiO₅·5H₂O).
- Relación Si/Al: se ha modificado su valor entre 34 y 200. También se ha realizado una síntesis en ausencia total de Al (Si/Al=∞).
- Relaciones Si/Na: Se ha variado la cantidad de NaOH de tal forma que dicha relación varía entre 3,9 e infinito. La ausencia total de NaOH obligó a utilizar KOH para mantener constante Si/OH, variándose así otro parámetro en la síntesis como lo es la naturaleza del catión inorgánico.
- Para poder variar la relación Si/OH manteniendo constante la relación Si/Na, se adicionó NaCl.
- Relación H₂O/Si: La relación estándar usada fue 31. También se han llevado a cabo una serie de síntesis en las que se ha utilizado etanol como codisolvente en relaciones molares EtOH:H₂O del 0:4, 1:4, 1:2, 3:4 y 4:0.
- Agitación: cada una de las síntesis se llevó a cabo por duplicado. Una de ellas con agitación durante el tratamiento hidrotermal (activando el giro en la estufa) y la otra en reposo (sin giro). En las

síntesis que se llevaban a cabo con agitación, se dejó el agitador magnético en el medio de reacción con objeto de mejorar la homogeneización.

- Tiempos y temperaturas: se modificaron tanto los tiempos y temperaturas de hidrólisis (entre 1-2 h y 35-75 °C respectivamente), como los del tratamiento hidrotermal (entre 3-28 días y 150-180 °C respectivamente).

Algunas de las muestras obtenidas se sometieron a un doble proceso de extracción sólido-líquido en Soxhlet con el fin de retirar el LI en la medida de lo posible. En cada uno de los procedimientos se utilizaron 100 ml de una disolución 1 M de NH_4OH en un matraz de fondo redondo de 250 ml inmerso en un baño de aceite termostatzado. En un pequeño sobre fabricado con papel de filtro bien cerrado se puso 1g de la muestra y se colocó en el Soxhlet. El sistema se mantuvo a reflujo, durante 24 h. Tras repetir el proceso se procedió a lavar y secar la muestra en estufa a 110 °C durante 12 horas.

La notación seguida en esta memoria en lo referente a las distintas síntesis efectuadas consiste en nombrar cada una de las muestras con el código NZ “*new zeolite*”, seguida de un número que indicará el número de lote correspondiente. Se le antepondrá la letra A cuando la muestra se haya obtenido en presencia de aluminio. Tras cada número podrán aparecer las letras A, C o E para informar que la muestra ha sido obtenida con agitación durante el tratamiento hidrotermal, ha sido calcinada o ha sido sometida a un proceso de extracción respectivamente.

3. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA:

3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX):

Técnica espectroscópica que se ha utilizado para la determinación de la composición elemental de las muestras de las zeolitas obtenidas en cada síntesis. Las medidas se realizaron en un espectrómetro de dispersión de longitud de onda (WLDS) AXIOS PW4400 de la marca PANalitical[®], con un tubo de rayos X de ánodo de rodio como fuente primaria de radiación.

Las muestras a analizar se diluyeron con cera en una proporción del 90% muestra y 10% de cera, homogeneizándola en mortero de ágata, para ser prensadas a continuación a 15 toneladas. Debido a la poca consistencia que presentaban las pastillas prensadas autosoportadas, se procedió a prepararlas sobre un soporte pre-prensado (5 toneladas) de ácido bórico.

3.2. Difracción de rayos X (DRX):

La utilización de la difracción que experimenta una radiación de longitud de onda en el mismo orden de magnitud que las distancias que existe entre los átomos sobre los que incide (alrededor de 1-2 Å para el caso de los materiales zeolíticos) constituye una de las herramientas más poderosa para el estudio del orden de largo alcance de una estructura cristalina en particular. En este sentido, los rayos X son de lejos la radiación más ampliamente utilizada para este tipo de trabajo.

En lo referente a la familia de materiales que nos atañe, las técnicas de difracción proporcionan información de diversa índole. En un primer momento, nos permite la identificación de una determinada fase. El perfil de un diagrama de difracción de una muestra policristalina viene determinada por las características cristalográficas

de la celda unidad de la fase analizada y por las características texturales y microestructurales de la muestra (tamaño de partícula, tamaño de cristalito, orientación preferente de ciertos planos cristalográficos, presencia de tensiones y estrés residual, etc.), es decir, constituye la "huella digital" de dicha fase.

Adicionalmente existen metodologías que nos permiten obtener una información más pormenorizada de las fases presentes en la muestra como es el refinamiento de su estructura pudiendo llegar a determinarse un modelo estructural para una zeolita, o incluso para resolver la estructura de un material completamente desconocido. También se puede obtener información cuantitativa de la muestra (estimación de la proporción en las que éstas están presentes).

Los materiales que se obtienen como resultado de las numerosas síntesis llevadas a cabo para la elaboración de esta memoria se presentan, en la inmensa mayoría, en forma de polvo policristalino muy fino y homogéneo (figura 2-7a), es por ello que se aplicarán las técnicas de difracción de polvo. Si bien es cierto que en ocasiones también resultan materiales que presentan cierta consistencia dando como resultado una especie de monolitos cilíndricos de varios mm de altura como se muestra en figura 2-7b.

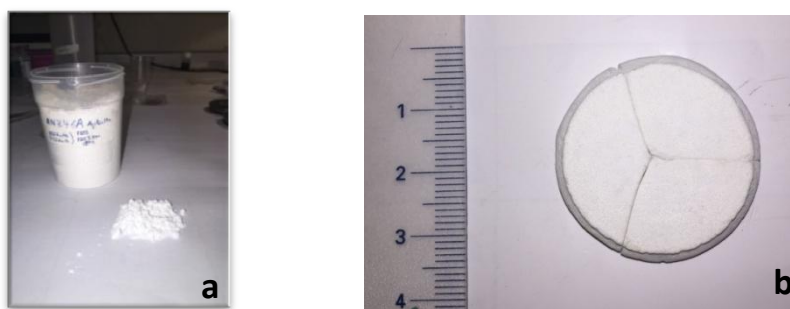


Figura 2-7. Algunos ejemplos de texturas de las muestras obtenidas.

En este trabajo se emplearon las técnicas de difracción de rayos X fundamentalmente con objeto de identificar las fases cristalinas presentes y su comportamiento cuando se someten a un tratamiento térmico. Si bien, se llevaron a cabo cálculos de los parámetros de red de algunas de las zeolitas obtenidas mediante el método de Le Bail (Le Bail y Smrcok 2011) y un intento de refinamiento de las correspondientes estructuras mediante el método de Rietveld (Rietveld 1969).

La elucidación de la estructura cristalina tridimensional de algunas de las zeolitas sintetizadas en la presente Tesis Doctoral a partir de su diagrama de difracción de polvo se llevó a cabo aplicando el método de Rietveld; método desarrollado por el Dr. H. Rietveld en 1969 para datos de difracción de neutrones (Rietveld 1969), y que fue modificado posteriormente por Cox (Cox *et al.* 1983), Young (Young *et al.* 1977) y Malmros (Malmros y Thomas 1977) para su aplicación a datos procedentes de difracción de rayos X.

El método de Rietveld se basa en la suposición de que un diagrama de difracción experimental puede aproximarse mediante un modelo inicial que contiene parámetros instrumentales y estructurales, de forma que la diferencia entre los datos experimentales y los calculados con dicho modelo difieran lo mínimo posible. Se trata pues de minimizar la siguiente función (Esteve 2006):

$$\rho = \sum_i^N w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Siendo N el número total de posiciones $2\theta_i$; w_i el peso estadístico para cada reflexión; y_i la intensidad medida (número de cuentas que mide el detector) para cada ángulo θ_i e y_{ic} intensidad calculada (número de cuentas teóricas) para cada ángulo $2\theta_i$ según la expresión:

$$y_i = S \sum_k L_k F_k^2 \varepsilon(2\theta_i - 2\theta_k) T_k P_k + 2y_{bi} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Dónde:

- k es el número de reflexiones que contribuyen a la observación y_i en una posición $2\theta_i$.
- S es el factor de escala de la fase pura estudiada que depende de la cantidad de muestra irradiada, de la intensidad de la radiación, de la óptica instrumental usada y de la eficiencia cuántica del detector.
- L_k es el factor de Lorentz, polarización y multiplicidad de la reflexión k .
- El término $\varepsilon(2\theta_i - 2\theta_k)$ hace referencia a la función que describe el perfil del diagrama (la forma del pico de la reflexión k).
- T_k es el factor de absorción; función del coeficiente de absorción μ , del espesor de la muestra y de la geometría de difracción.
- P_k es la función de orientación preferente de la muestra.
- y_{ib} es la intensidad del fondo continuo en la posición θ_i .
- F_k es el factor de estructura de la reflexión k , que depende del tipo de átomos y de su distribución en la celda unidad. Dicho factor se define como:

$$F_k = \sum_j N_j f^0 e^{\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde los índices h , k y l son los índices de las reflexiones K , los términos x_j , y_j , z_j , son las coordenadas fraccionales del átomo j en el modelo, N_j es el factor de ocupación de cada sitio cristalográfico en la celda unidad, f^0 es el factor atómico de dispersión del átomo j y B es el parámetro de desplazamiento atómico del átomo j .

Idealmente se pretende que ρ sea igual a 0. Para ello se aplica generalmente una rutina de minimización para calcular el mejor

conjunto de parámetros a través de varios ciclos de mínimos cuadrados (McCusker *et al.* 1999). Para la realización de dicho proceso iterativo de optimización existen varios tipos de software. En el presente trabajo se han utilizado dos programas diferentes. En primer lugar el High Score Plus 3.0 e (PANalytical 2012) (software comercial que permite la solución, refinamiento e interpretación de diagramas de difracción).

En las distintas bases de datos cristalográficos se encuentran descritos multitud de modelos estructurales para la gran mayoría de zeolitas (Baerlocher y McCusker 1996), tanto como fases puras como con distintos elementos dentro de sus poros y cavidades. Sin embargo, no se dispone de dato alguno de una zeolita con cationes de alquilimidazol en el interior de su estructura.

En estos casos, las intensidades calculadas inicialmente por el método de Rietveld y las intensidades observadas experimentalmente pueden no presentar una buena convergencia. Es entonces cuando se puede iniciar el refinamiento obviando cualquier modelo estructural y en donde las intensidades de las reflexiones se ajusten simplemente a las observadas, con objeto de obtener los parámetros del perfil (whole pattern fitting o profile matching).

Para obtener información sobre los parámetros de la celda unidad, el método de Le Bail asigna inicialmente a todos los factores de estructura F_k un valor arbitrario y se ajustan por mínimos cuadrados junto con los perfiles de picos y parámetros de la celda unidad sin considerar parámetros atómicos ni escala de intensidad.

Los diagramas de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro X'PERT PRO de PANalytical[®], con goniómetro θ - θ , un detector de estado sólido X'Celerator[®] (en modo scanning y longitud

activa de $2,18^\circ$) y un monocromador de grafito de haz difractado. La radiación utilizada fue la $\text{CuK}\alpha$ ($1,541874 \text{ \AA}$) y las condiciones de irradiación de 40 mA y 45 kV. Los parámetros operacionales utilizados para la obtención de los diagramas de difracción se presentan en la tabla 2-1.

Tabla 2-1. Condiciones de medida de los difractogramas.

| | |
|-------------------------------------|------------------------|
| Tamaño de paso: | 0.03° |
| Tiempo de conteo por paso: | 200 s |
| Intervalo de barrido (2θ): | 3° - 60° |
| Duración del análisis: | 46 min |
| Settings del detector: | modo scanning |
| Longitud activa del detector: | 2.18° |

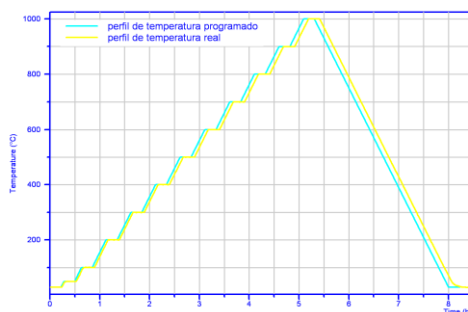
Adicionalmente se llevaron a cabo una serie de ensayos en un difractómetro Philips[®] modelo X'Pert Pro, equipado con una cámara de alta temperatura Anton Paar HTK-1200, con goniómetro θ - θ , un detector de estado sólido X'Celerator[®] y un filtro $\text{K}\beta$ de Ni. La radiación utilizada fue la $\text{CuK}\alpha$ (1.541874 \AA) y condiciones de irradiación de 40mA y 45kV. En dichos ensayos se varió la temperatura y se registraron los diagramas de difracción correspondientes cada 100°C con objeto de estudiar la estabilidad térmica que presentaban las estructuras de las zeolitas sintetizadas. Las condiciones en las que se realizaron los ensayos fueron:

Tabla 2-2. Condiciones de registro de las medidas de termodifracción de las muestras.

| | |
|-------------------------------|----------------|
| Tamaño de paso: | 0.05° |
| Tiempo de conteo por paso: | 80 s |
| Intervalo de barrido (2θ): | 5°-65° |
| Duración del análisis: | 14 min |
| Settings del detector: | modo scanning |
| Longitud activa del detector: | 2.18° |
| Velocidad de calentamiento: | 6 °C/min |
| Rango de temperatura: | 30°-1000 °C |
| Atmósfera: | Aire Sintético |

En la figura 2-8 se presenta el perfil de temperatura real (línea amarilla) y el programado (línea cian) de uno de los ensayos de termodifracción perteneciente a una de las zeolitas sintetizadas.

Para las medidas a temperatura ambiente las muestras se prepararon utilizando un portamuestras circular de fondo cero de Si, permitiendo de este modo determinar de mejor forma la presencia de fase amorfa en las muestras. Para las medidas en temperatura se empleó un portamuestras de alúmina porosa. En ambos casos los registros se llevaron a cabo girando la muestra en phi (360°) a una velocidad de 2 revoluciones por segundo.

**Figura 2-8. Perfil de temperatura utilizado en los ensayos de termodifracción.**

3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM):

La microscopía electrónica se ha utilizado para obtener información acerca de la morfología, distribución de tamaño de los cristales y de la composición química (análisis elemental semicuantitativo) de las muestras sintetizadas.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido se realizaron en un microscopio de la marca Hitachi[®], modelo S-4800 SEM-FEG (Scanning Electron Microscopy-Field Emission Gun), dotado, como su propio nombre indica, con un cañón de emisión de campo

Las microfotografías se obtuvieron mediante un detector de electrones secundarios con un potencial acelerador de 2 kV. Para el análisis químico por energías dispersivas de rayos X (EDAX) se utilizó un potencial acelerador de 10 kV y un detector Bruker[®] AXS modelo X-Flash.

Para la preparación de las muestras en polvo se utilizó una cinta adhesiva de carbono de doble cara. Ésta se fijó al portamuestras circular de aluminio del microscopio y a continuación se depositó una pequeña cantidad de muestra. Es muy importante dispersar cuidadosamente la muestra en polvo para evitar la formación de agregados que dan lugar a la aparición de puntos muy brillantes en las imágenes que dificultan la obtención de microfotografías de calidad debido a procesos de carga (“acumulación” de electrones procedentes del haz del microscopio que quedan en cierta manera atrapados en la muestra debido a una baja conductividad eléctrica).

Todo ello, unido al bajo potencial de aceleración utilizado en los diferentes estudios permitió obviar el proceso de metalizado para evitar dichas cargas. Las muestras se introducen directamente en el equipo.

Para el estudio de los monolitos por SEM se procedió a cortarlos con la ayuda de una cortadora automática provista de disco de diamante para obtener secciones transversales cuadradas de aproximadamente 1 cm². Al igual que en el caso anterior, no se necesitó el metalizado de la muestra.

3.4. Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷Al, ²⁹Si, ¹³C y ¹H (RMN):

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medición de la absorción de radiación electromagnética, por parte de los núcleos atómicos, en la región de radio-frecuencia de 4 a 900 MHz. Esta técnica de caracterización estudia la interacción de momento magnético de los átomos (con número cuántico de espín distinto de cero) cuando son expuestos a un campo magnético intenso.

La intensidad, forma y posición de las señales en el espectro de RMN de los núcleos absorbentes está estrechamente relacionada con la estructura molecular del compuesto en estudio. Cada núcleo se ve afectado por el campo magnético aplicado, y también por el campo de la creación por los núcleos de los alrededores. En diferentes ambientes químicos, el mismo tipo de núcleo sufre un ligero apantallamiento respecto al campo magnético aplicado que depende de la distribución electrónica que lo rodea. Para un campo externo constante existen diferentes factores de apantallamiento que provocan en el núcleo frecuencias de resonancia ligeramente distintas. Estas frecuencias de resonancia son las que se denominan desplazamientos químicos (δ) y se miden en Hz o ppm.

Mientras que en una muestra líquida las interacciones se promedian debido al continuo y rápido movimiento de las moléculas; en estado sólido, la movilidad está mucho más restringida. Esto se

traduce en que los espectros de RMN de líquidos están generalmente constituidos por señales nítidas mientras para el caso de muestras sólidas se observan señales anchas. La resolución de los espectros de RMN de sólido se aumenta significativamente utilizando la espectroscopía de resonancia magnética nuclear con giro en el ángulo mágico (MAS-NMR, del inglés Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) que consiste en hacer rotar a la muestra sólida a una frecuencia mayor que 2 kHz en un soporte especial mientras se mantiene en un ángulo de $54^{\circ} 74'$ respecto del campo magnético aplicado. Con ello se consigue promediar el ensanchamiento producido por las interacciones anisotrópicas del desplazamiento químico y del acoplamiento dipolar, características de muestras sólidas (Duer 2007)

Se empleó para el estudio de los núcleos de ^{29}Si , ^{27}Al , ^1H y ^{13}C , con objeto de dilucidar el entorno local de los mismos en las distintas muestras analizadas. Para ello las muestras en polvo se compactaron en rotores de zircona con un diámetro de 4 mm y se giraron a 10 kHz en el ángulo mágico ($54^{\circ}74'$). El equipo donde se realizaron las distintas medidas fue un espectrómetro multinuclear modelo DRX-400 de la marca Bruker® que dispone de una sonda CP/MAS de 4 mm dotada de doble canal, ^1H y BB (en el rango de frecuencia desde ^{15}N a ^{31}P). Además dispone de una unidad neumática que le permite alcanzar velocidades de giro de hasta 15000Hz.

Las medidas de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al se llevaron a cabo con el fin de determinar el grado de incorporación del aluminio a la estructura de la zeolita. Los espectros se registraron usando un programa de pulso simple de una duración de 0.6 μs (pulso de $\pi/20$) y un tiempo de espera entre pulsos de 0.3 s, con una frecuencia de observación del ^{27}Al de 104.261 MHz. Los desplazamientos químicos

se refirieron a ppm de una disolución de nitrato de aluminio hexahidratado.

Las medidas de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si se llevaron a cabo con el fin de determinar los diferentes entornos químicos que rodean a los átomos de silicio en su segunda esfera de coordinación. Los espectros se registraron usando un programa de pulso simple de una duración de 1 μs (pulso de $\pi/6$) y un tiempo de espera entre pulsos de 600 s, con una frecuencia de observación del ^{29}Si de 79.495 MHz. Los desplazamientos químicos se refirieron a ppm de a ppm de tretametilsilano (TSM).

Las medidas de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se llevaron a cabo con el fin de determinar el comportamiento del líquido iónico (que se ha utilizado como ADE) tras los diferentes procesos a los que se van a someter a las zeolitas sintetizadas. Para ello se realizan espectros del líquido iónico puro tras su síntesis y espectros de la zeolita tras su síntesis. Ello nos permitirá determinar las modificaciones que tienen lugar en la estructura del mismo debidas a los diferentes procesos.

Los diferentes análisis se realizaron en las siguientes condiciones:

Para los espectros de ^1H -RMN se utilizó un programa de pulso simple de una duración de 4 μs (pulso de $\pi/2$) y un tiempo de espera entre pulsos de 5 s, con una frecuencia de observación del ^1H de 400.130 MHz. Los desplazamientos químicos se refirieron a ppm de a ppm de tretametilsilano (TSM).

Para los espectros de ^{13}C -RMN se utilizó un programa de pulso simple con desacoplamiento de protones de una duración de 1.33 μs

(pulso de $\pi/6$ μ s) y un tiempo de espera entre pulsos de 3 s, con una frecuencia de observación del ^{13}C de 100.613 MHz. Los desplazamientos químicos se refirieron a ppm de a ppm de tetrametilsilano (TSM).

Adicionalmente, se llevaron a cabo medidas de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de líquidos para determinar la pureza del líquido iónico sintetizado.

3.5. Fisorción de N_2 :

La adsorción de N_2 a su temperatura de ebullición (-196.2°C) es uno de los métodos más empleados para la determinación de la superficie específica de un material, entendiéndose como tal, la superficie accesible del material para la adsorción de un determinado adsorbato por unidad de masa (m^2/g). Ésta corresponde a la suma de la superficie interna de los poros y la superficie externa de los granos.

El método Brunauer-Emmett-Teller de estimación de la superficie específica (Brunauer *et al.* 1938) se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa.

Otros parámetros de interés que se pueden obtener a través de esta técnica son la forma, el volumen, el diámetro promedio y la distribución del tamaño de los poros presentes en el material.

Las determinaciones se realizaron a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196.2°C en un equipo Micromeritics® Tristar-2. Las muestras fueron desgasificadas previamente en vacío a 150°C durante dos horas.

3.6. Análisis térmico (TG y ATD):

Las técnicas de análisis térmico permiten estudiar aquellos cambios físicos o químicos que ocurren en los sólidos en función de la temperatura y que conlleven modificaciones en su masa o intercambios de calor con su entorno. La termogravimetría (TG) junto con el análisis térmico diferencial (ATD) son dos de las técnicas de análisis térmico de uso más común.

El análisis termogravimétrico nos permite obtener información sobre la evolución del peso de una muestra de forma continua y cuantitativa, a medida que la temperatura varía o se mantiene constante de forma controlada.

Mediante el análisis térmico diferencial se obtiene información sobre la transferencia de calor que tiene lugar entre la muestra y su entorno a medida que se va variando la temperatura.

Ambas técnicas nos proporcionan información de las transformaciones que experimentan los materiales zeolíticos obtenidos. Así mismo, nos permite conocer que es lo que les está sucediendo a las distintas especies que se encuentran adsorbidas en su interior (procesos de descomposición, desorción...). En el caso de nuestros materiales zeolíticos, las especies adsorbidas dentro de sus canales y cavidades son principalmente moléculas de agua/etanol y cationes orgánicos.

Para los análisis TG y ATD se ha empleado un equipo de análisis térmico simultáneo STD de TA Instruments® modelo Q600. Los análisis se realizaron en corriente de aire sintético (30 mL/min) y una rampa de temperatura de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.

3.7. Espectroscopía infrarroja (FTIR):

En esta tesis, la espectroscopía infrarroja se ha utilizado para comprobar si las moléculas orgánicas utilizadas en las síntesis como ADEs han quedado o no ocluidas dentro del esqueleto zeolítico. Por otra parte, esta técnica nos permitirá determinar las posibles transformaciones o modificaciones que estas moléculas pueden sufrir al quedar ocluidas en la zeolita o tras los diferentes tratamientos térmicos y de extracción que se llevan a cabo.

Las medidas se realizaron a vacío (10^{-2} mbar) en un espectrómetro JASCO® modelo FT/IR-6200 IRT-5000, equipado con una óptica de yoduro de cesio. Las muestras se prepararon por dilución en bromuro potásico al 1% en peso. En la realización de las medidas, se empleó un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS) con una resolución de 4 cm^{-1} en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} y se realizaron 32 barridos por espectro.

Una de las tareas principales para entender el comportamiento de un catalizador en un medio de reacción es conocer los procesos que ocurren en su superficie. El estudio mediante espectroscopía IR de las vibraciones características de los grupos OH y de moléculas sonda adsorbidas sobre la superficie del sólido (piridina, amoníaco, acetonitrilo, monóxido de carbono y parafinas entre otras) es bastante útil para este fin ya que nos va a permitir determinar las propiedades ácido-base superficiales y caracterizar la distribución de los sitios ácidos. Conocimiento indispensable para comprender como las zeolitas actúan como catalizadores ácidos.

En nuestro caso se realizaron estudios de adsorción-desorción de piridina ($\text{pK}_a=5,23$) ya que es capaz de interaccionar tanto con los

centros ácidos tipo Brönsted que protonan a la piridina formando iones piridinio, como con los centros ácidos tipo Lewis a través de su átomo de nitrógeno.

Los experimentos fueron llevados a cabo *in situ* en un sistema diseñado expresamente para la adsorción de moléculas sonda en alto vacío (figura 2-9). En dicho sistema, el vacío primario se establece con una bomba mecánica de aceite tipo Edward EMF10 (1) desde presión atmosférica hasta una presión inferior a 1 mbar, y el alto vacío se consigue con una bomba turbomolecular (2) que permite alcanzar valores por debajo de 10^{-3} Pa.

Un sistema de trampas de nitrógeno líquido (3) mejora el vacío y evita la difusión de los vapores de aceite sobre la muestra. El sistema presenta dos entradas (4) donde se conectan los recipientes que contienen los gases (5). El sistema está equipado con un sensor de presión Leybold MV 110S2 (6) con un rango de medida de 0,1-200 mbares que permite conocer la presión de los gases.

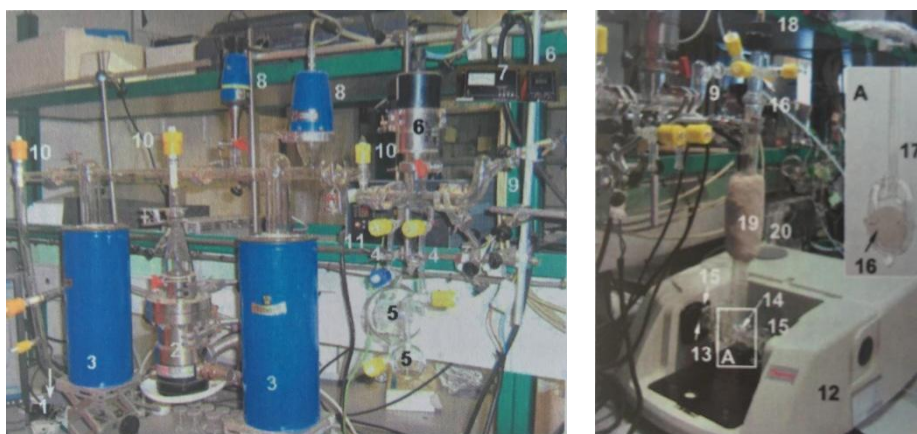


Figura 2-9. Sistema de alto vacío (izquierda) y espectrofotómetro de infrarrojos con la celda (derecha) utilizados.

La línea de vacío está equipada con un dispositivo Leybol-Heraeus Compitron CM330 (7) que permite conocer el nivel de vacío a partir de sensores Pirani/Penning (8). La celda infrarroja está conectada al sistema de vacío por la salida (9), y las válvulas de vacío (10) permiten aislar las diferentes partes del sistema.

La celda infrarroja está diseñada para trabajar a temperatura ambiente y a bajas temperaturas (77K). Está construida de cuarzo y en el camino óptico tiene ventanas de CaF_2 (13) que permiten adquirir espectros en el rango $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. El recipiente (14) está lleno de nitrógeno líquido y para evitar roturas debido a los choques térmicos hay un circuito por el que se hace pasar agua (15). La celda presenta un volumen calibrado de $1,9160\text{ cm}^3$ que permite conocer de forma exacta el volumen de los gases. La muestra en forma de pastilla prensada autosoportada (16) se coloca sobre un portamuestras de cuarzo (17) que tiene un imán sobre el extremo final (18) que permite desplazar la muestra desde la zona del haz de infrarrojo hasta el horno (19), donde se realiza el tratamiento térmico de la misma. La temperatura de la celda se controla mediante un termopar (20) que está conectado a un controlador de temperatura Watlow-EZ-Zone® (11).

Los espectros se adquirieron en un espectrómetro Thermo Nicolet Avatar 380 FT-IR equipado con un detector DTGS/KBr. Para minimizar el ruido de los espectros y los posibles cambios en el fondo del espectrómetro se purgó de forma constante con un flujo de N_2 . Los datos fueron registrados utilizando el software Omnic (7.3 Thermo-Nicolet Corporation).

Se preparó una pastilla prensada (2 Toneladas) autosoportada y transparente de la zeolita determinándose a continuación su peso

exacto. Seguidamente se introduce en el bulbo de vidrio y se trata térmicamente a 600°C (10°C/min) durante una hora para eliminar restos de agua o de cualquier otro tipo de impurezas. Posteriormente la pastilla se desplaza a la zona del haz infrarrojo y se enfría a vacío (aprox. 10^{-3} Pa). Por cada espectro se tomaron 128 barridos con resolución de 4 cm^{-1} .

La concentración de los centros ácidos Lewis y Brønsted se determinaron siguiendo la Ley de Lambert-Berr:

$$A = B \cdot C \quad \text{endn}$$

Donde *endn* representa el coeficiente de absorción, proporcional a $0.4343 \times I_v$ (donde $I_v = 3.03\text{ cm} / \text{mol}$ para la banda de 1545 cm^{-1} y $I_v = 3.26\text{ cm} / \text{mol}$ para la banda de 1450 cm^{-1}). B representa el peso unidad de área ($\text{g} / \text{cm}^{-2}$) de la pastilla prensada y C es la concentración de los centros ácidos correspondiente (Penkova *et al.* 2004). De esta forma:

$$C_{\text{Brønsted}} = \frac{A_I(1545\text{ cm}^{-1})}{w(0.4343 \cdot 3.03 \text{ área})} \quad C_{\text{Lewis}} = \frac{A_I(1450\text{ cm}^{-1})}{w(0.4343 \cdot 3.26 \text{ área})}$$

4. **BIBLIOGRAFÍA:**

Baerlocher, C. y Mccusker, L. B. 1996, Database of Zeolite Structures. In.: Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC).

Brunauer, S.; Emmett, P. H. y Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Chem. Soc., 1938, 60, 309-319.

Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B. y Dupont, J. A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids. Advanced Synthesis & Catalysis, 2006, 348(1-2), 5.

Cox, D. E.; Hastings, J. B.; Thomlinson, W. y Prewitt, C. T. Application of synchrotron radiation to high-resolution powder diffraction and Rietveld refinement. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 1983, 208(1-3), 573-578.

Duer, M. J. The Basics of Solid-State NMR. In *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*. Blackwell Science Ltd, 2007, p. 1-72.

Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. y Souza, R. F. Preparartion of 1-butyl-3-methyl imidazolium- based room temperature ionic liquids. Organic Syntheses, Coll., 2002, 10.

Esteve, V. 2006. *El método de Rietveld*. edited by Publicaciones De La Univesidad Jaume I. Edtion ed. Castelló de la Plana. ISBN 84-8021-575-5.

Le Bail, A. y Smrcok, L. Ab initio structure determination of 3,4-diaminopyridin-1-ium dihydrogen phosphate. Powder Diffraction, Dec 2011, 26(4), 321-325.

Malmros, G. y Thomas, J. O. Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. Journal of Applied Crystallography, 1977, 10(FEB1), 7-11.

Mccusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louer, D. y Scardi, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, Feb 1999, 32, 36-50.

Panalytical. High Score Plus. [Version for 3.0e (3.0.5). Almelo: PANalytical B.V., 2012.

Penkova, A.; Hadjiivanov, K.; Mihaylov, M.; Daturi, M.; Saussey, J. y Lavalley, J. C. FTIR spectroscopic study of low temperature NO adsorption and NO+O₂ coadsorption on H-ZSM-5. *Langmuir*, Jun 2004, 20(13), 5425-5431.

Rietveld, H. M. A PROFILE REFINEMENT METHOD FOR NUCLEAR AND MAGNETIC STRUCTURES. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, 2, 65-&.

Young, R. A.; Mackie, P. E. y Vondreele, R. B. Application of pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 1977, 10(AUG1), 262-269.

CAPÍTULO III.

OPTIMIZACIÓN DE LOS

PARÁMETROS DE SÍNTESIS:

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en las distintas síntesis llevadas a cabo en el presente trabajo de investigación. En un primer momento los ensayos tuvieron como objetivo la optimización de los parámetros composicionales y operacionales para la obtención de un material zeolítico con estructura tipo MFI, utilizando como agentes directores de estructura una serie de líquidos iónicos. Todos ellos basados en sales constituidas por alquilderivados del catión orgánico imidazolio.

Una vez obtenida las condiciones de síntesis de la zeolita MFI idóneas, procedemos a continuación a la variación de los diferentes parámetros de síntesis ya mencionados en el capítulo II con objeto de averiguar el papel que cada uno de éstos tiene en el proceso. Tales modificaciones van a dar lugar por un lado a la obtención de zeolitas tipo MFI que presentan ciertas peculiaridades y por otro, a la formación de nuevas estructuras zeolíticas entre las que destacan los esqueletos tipo BEA, ANA y TON entre otros.

1. ESTUDIOS SINTÉTICOS PREVIOS:

1.1. Ordenación interna de los líquidos iónicos:

Las sales cuyo catión está constituido por alquilderivados de imidazolio, y más concretamente por el 1,3-dialquilimidazolio, forman en estado sólido una amplia red de cationes y aniones interconectados entre sí mediante puentes de hidrógeno. En dicha ordenación, la unidad monomérica está siempre constituida por un catión de imidazolio rodeado por al menos tres aniones y a su vez cada anión está rodeado por al menos tres cationes de imidazolio. Esto da lugar a la formación de cadenas compuestas de anillos de imidazolio que generan una serie de canales en los que se alojan los aniones (Dupont y Suarez 2006) (figura 3-0).

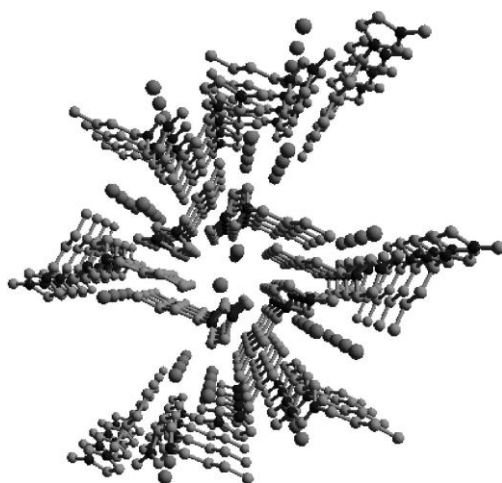


Figura 3-0. Ordenamiento interno del [Bmim]Cl que muestra los canales donde se alojan los Cl⁻. Los enlaces de hidrógeno no se muestran para mayor claridad (Saha *et al.* 2003).

Es cierto que el tránsito de estas especies desde el estado sólido al estado líquido supone una pérdida del orden a largo alcance. Sin embargo, las fuerzas de Coulomb existentes entre los iones

constituyentes permiten que se mantengan ciertas similitudes y se conserve una estructura altamente ordenada, presentando éstas unas correlaciones espaciales de una mayor magnitud que las que muestran otros líquidos orgánicos en los que las fuerzas predominantes son del tipo Van der Waals (Cang *et al.* 2003).

Numerosos son los estudios de IR (Dieter *et al.* 1988; Suarez *et al.* 1998), Raman (Ozawa *et al.* 2003; Talaty *et al.* 2004), difracción de neutrones (Hardacre *et al.* 2003) difracción de rayos X (Bradley *et al.* 2002) y de resonancia magnética nuclear (Dupont *et al.* 2000; Mele *et al.* 2006) a este respecto y que, efectivamente, indican que los compuestos de 1,3-dialquilimidazolio poseen patrones estructurales análogos tanto en fase sólida como en fase líquida.

Lo expuesto hasta ahora es válido sólo y exclusivamente para el líquido iónico en su estado puro, sin embargo, en el caso que nos atañe, se han de tomar en consideración una serie de factores adicionales, como pueden ser la presencia de otras especies en el medio y entre ellas la más importante, por su abundancia relativa, la presencia de moléculas de agua. Cuando el líquido iónico se disuelve en agua, se produce una destrucción de la red de puentes de hidrógeno propia del líquido iónico. Se favorece de este modo la formación de micelas (Bai *et al.* 2008). Las posiciones relativas de los iones hacen imposible cualquier tipo de interacción entre las moléculas de agua y los protones del catión imidazolio (Danten *et al.* 2009), por lo que la naturaleza de la interacción entre el líquido iónico y el agua depende exclusivamente de la naturaleza del anión.

Se ha evidenciado la formación de puentes de H entre las moléculas de agua y el anión del LI, así como un aumento en la fuerza

de dicha interacción cuanto mayor es la hidrofiliidad de este último (Cammarata et al. 2001). Adicionalmente, se ha descrito que a la hora de formar este tipo de enlaces, las moléculas de agua presentan una predilección por los aniones frente a las moléculas de agua, y que lo hacen formando estructuras del tipo 2:1 [anión-H₂O-anión] (Hanke y Lynden-Bell 2003). Estos autores también predijeron la formación de una segunda capa de moléculas de agua alrededor del anión, determinada más por las interacciones agua-anión-cation-anión y agua-cation-anión-agua que por las interacciones agua-agua-anión.

En definitiva, los estudios realizados al respecto evidencian dos aspectos interesantes: en primer lugar, decir que la presencia de moléculas de agua no hace más que cambiar la forma en la que cationes y aniones interactúan entre sí, pero no altera en ningún momento la organización molecular del LI. En segundo lugar, la formación de las micelas tiene lugar al expandirse dicha organización provocada por la participación de las moléculas de agua. Es por ello, que la cantidad de agua utilizada en las síntesis será un factor determinante a la hora de obtener o no la ordenación adecuada por parte del LI con objeto de obtener una u otra estructura zeolítica.

1.2. Síntesis preliminares:

Como punto de partida, se toman aquellas condiciones que aparecen en los diferentes estudios llevados a cabo en nuestro grupo de investigación (Martin *et al.* 2010). En el citado trabajo las relaciones molares utilizadas en las síntesis aparecen en la tabla 3-1. Como se puede observar, el medio utilizado en dichas síntesis se caracteriza por tener las relaciones molares H₂O/SiO₂ y NaOH/SiO₂ constantes en todas ellas alcanzando un valor en torno a 10 y 0,067 respectivamente.

Tabla 3-1. Composición del gel de síntesis (Martin, *et al.* 2010)

| Muestra | Relaciones molares | | | | | |
|---------|--------------------|--------|--------|---------|--------------------|--------------------------------|
| | SiO ₂ : | NaCl : | LI : | NaOH : | H ₂ O : | Al ₂ O ₃ |
| (A) | 1 : | 0.61 : | 0.76 : | 0.067: | 9.87: | 0 |
| (B) | 1 : | 0.61 : | 0.38 : | 0.067 : | 9.87: | 0 |
| (C) | 1 : | 0.61 : | 0.38 : | 0.067 : | 9.87 : | 0.023 |
| (D) | 1 : | 0.61 : | 0 : | 0.067 : | 9.87 : | 0 |

Se procedió a la síntesis de varios lotes en los que, si bien se mantuvieron constantes las condiciones experimentales en todos ellos (tiempo de hidrólisis de 4 horas a temperatura ambiente y tratamiento hidrotermal de 120 horas a 170°C), se fueron modificando progresivamente las concentraciones relativas de los reactivos. A modo de ejemplo, se presentan en la tabla 3-2 una selección de las composiciones de los geles correspondientes a cuatro de las síntesis efectuadas.

Tabla 3-2. Composición del gel en las primeras síntesis.

| Muestra | Relaciones molares | | | | | |
|---------|--------------------|--------|--------|--------|--------------------|--------------------------------|
| | SiO ₂ : | NaCl : | LI : | NaOH : | H ₂ O : | Al ₂ O ₃ |
| ANZ3 | 1 : | 0.61 : | 0.18 : | 0.1: | 180: | 0.013 |
| ANZ5 | 1 : | 0.61 : | 0.18 : | 0.1 : | 180: | 0.025 |
| NZ26 | 1 : | 0.82 : | 0.25 : | 0.1 : | 240 : | 0 |
| NZ28 | 1 : | 0.61 : | 0.18 : | 0.1 : | 180 : | 0 |

Los diagramas de difracción de estas muestras presentan todos ellos un perfil característico que nos indica que la proporción de fase amorfa es muy elevada (figura 3-1a). No obstante, es posible apreciar en la misma figura una serie de difracciones superpuestas al

mencionado fondo y que resultan notablemente más evidentes en aquellas muestras en las que se ha utilizado una fuente de aluminio en su obtención. De especial interés son las señales que aparecen a más altos espaciados. Estas señales, informan que ha tenido lugar la formación de estructuras tipo zeolíticas caracterizadas por un esqueleto interrumpido semi-cerrado, con una baja estabilidad térmica (Martin, *et al.* 2010).

Así, para el caso de la ANZ3 y ANZ5 aparece una señal a 10,95 Å atribuible a la difracción (110) de la zeolita theta-1 (PDF 01-78-0308). Adicionalmente en la ANZ3 se observa otra señal a 10,475 Å atribuible a la difracción (-110) de la zeolita Rho (PDF 00-27-0015) y en la ANZ5 a 12,370 Å atribuible a la difracción 100 de la zeolita A (Na) (PDF 00-38-0241).

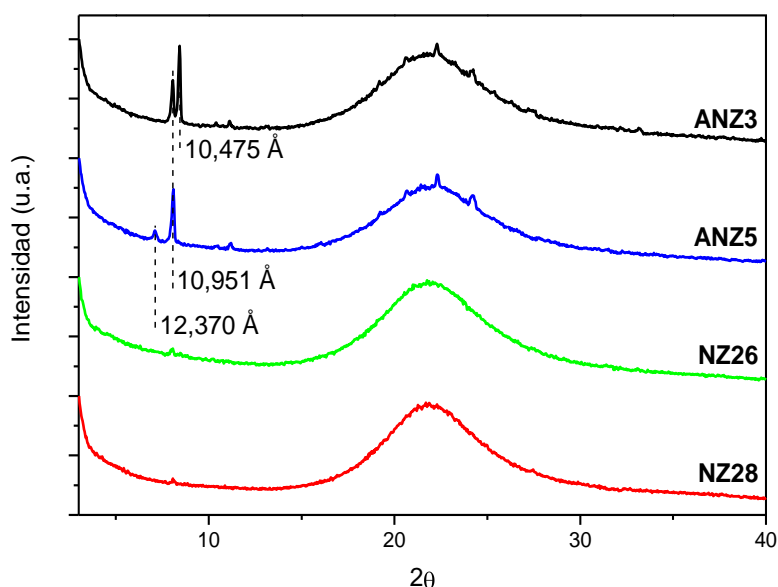


Figura 3-1. Diagramas de difracción de rayos X de las primeras síntesis.

Todas las muestras sintetizadas hasta ahora tienen como denominador común su elevada relación molar H_2O/LI . Factor que se presentará como fundamental en el proceso de formación de la zeolita. De los diagramas de difracción anteriores se infiere que la presencia de aluminio induce en cierto modo un aumento en la velocidad de cristalización de la zeolita dada la aparición de las difracciones mencionadas.

El proceso de formación y estructuración del esqueleto zeolítico tiene lugar alrededor del ADE, si bien, que dicho proceso conduzca a una correcta estructuración del material depende exclusivamente de dos factores: la presencia de aluminio y una relación molar H_2O/LI adecuada. Se opta pues por modificar este último parámetro tomando como nuevo punto de partida aquellas condiciones que aparecen en diversos trabajos que aparecen en la literatura.

2. OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA MFI:

Han sido reportadas diversas síntesis de zeolitas utilizando como agente director de estructura un líquido iónico derivado del catión imidazol. Algunas utilizan la “ruta del fluoruro” en medio ácido (Martin, *et al.* 2010; Rojas Núñez 2012; Schmidt *et al.* 2015). También se encuentran en bibliografía síntesis que siguen la ruta tradicional en medio básico utilizando como ADE un líquido iónico derivado del catión imidazol (Ma *et al.* 2006; Mignoni *et al.* 2010; Yuan *et al.* 2015) que conducen a diferentes estructuras.

Ya que nuestro objetivo inicial es la obtención de una estructura tipo MFI, nos centraremos en esta última. En ella, las relaciones molares utilizadas difieren considerablemente de las que se han utilizado inicialmente por nuestra parte, siendo precisamente la relación de H₂O mucho menor.

En la tabla 3-3 se compara la composición del gel de síntesis empleado en la bibliografía para la obtención de la zeolita MFI y la composición que corresponde a la adaptación que hemos decidido usar y que denominaremos como muestra ANZ13. Sería ésta la muestra que tomaremos como base, a partir de la cual se estudiarán las distintas estructuras formadas y los cambios que se producen en sus propiedades en función de las diferentes variaciones que se realizarán en las condiciones de síntesis.

Tabla 3-3. Comparación de las composiciones del gel que aparece en bibliografía para obtener MFI y las que tomaremos como referencia.

| síntesis | relaciones molares | | | | |
|-------------------------------|--------------------|-------|-------|---------------------|-------|
| | Si/Al | Si/Na | Li/Si | H ₂ O/Si | Si/OH |
| (Mignoni, <i>et al.</i> 2010) | 20 | 2 | 0,15 | 23 | 2 |
| ANZ13 | 34 | 3,52 | 0,135 | 31 | 3,93 |

Además de los parámetros composicionales, varias son las diferencias existentes entre ambos procesos de síntesis. Así, por ejemplo, el tiempo de hidrólisis de la mezcla empleado fue de 120 minutos (en lugar de 240 minutos) con agitación mecánica y termostatzada a 35 °C (en lugar de temperatura ambiente). Otra diferencia importante con respecto a la reportada en la bibliografía, es el líquido iónico empleado (metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazol en lugar del cloruro del mismo). Por último, la temperatura del tratamiento hidrotermal que utilizamos fue de 180 °C durante (en lugar de 170 °C) y 120 horas.

Cuando se procede a la apertura del reactor, se obtiene un monolito cilíndrico de unos 6 mm de altura y 4 mm de diámetro que presenta un color parduzco claro que desaparece inmediatamente tras su lavado con agua, etanol y acetona (figura 3-2).

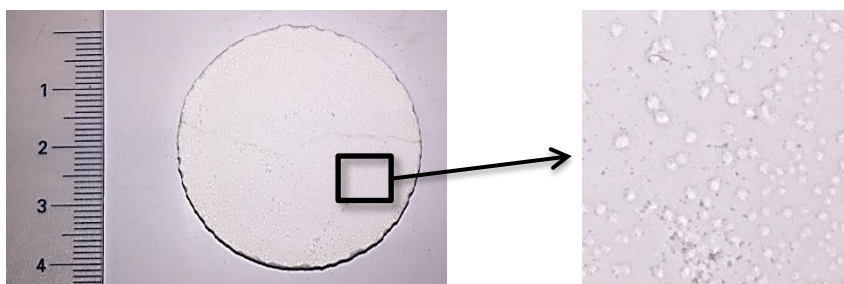


Figura 3-2. Monolito obtenido en la síntesis ANZ13. En la ampliación se aprecia claramente la porosidad que presenta.

El monolito presenta una consistencia tal que permite su manipulación sin que éste se fracture. Además posee una elevada porosidad aparente (detalle figura 3-2). Dicho monolito se deja secar en estufa 110 °C una noche y una vez seco se homogeniza con la ayuda de un mortero de ágata, obteniéndose un fino polvo de color blanco que en lo sucesivo será nombrado como muestra ANZ13.

2.1. Caracterización:

2.1.1. Difracción de rayos X:

La difracción de rayos X de la muestra, presenta sólo y exclusivamente las difracciones correspondientes a la zeolita ZSM-5 (figura 3-3) perteneciente a la familia MFI. Dicho diagrama no presenta en ningún momento el fondo de amorfo que si aparecía en las síntesis anteriores. De todo ello se infiere que la muestra está constituida exclusivamente por dicha zeolita, al menos con un grado de impureza inferior al límite de detección inherente a la técnica.

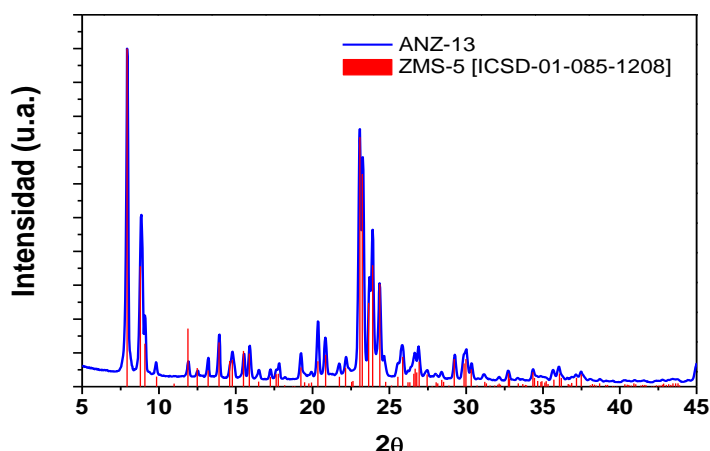


Figura 3-3. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra ANZ13

Un análisis más exhaustivo de la posición de las difracciones que aparecen en dicho diagrama nos indica un mejor ajuste con aquellas difracciones que aparecen en la ficha ICDD 01-085-1208 y que corresponde al aluminosilicato de tetrapropilamonio $[\text{Si}_{23.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_{48}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]$ que con las presentes en la ficha ICDD-00-044-0003 correspondiente al silicoaluminato puro de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2$. Ambas pertenecientes a la familia de zeolita tipo MFI.

Tal circunstancia que se aprecia en detalle si comparamos la difracción correspondiente a la familia de planos (101) de dicha fase (tabla 3-4).

Tabla 3-4. Espaciados de la difracción (101) de la ZSM-5

| | |
|--|------------|
| • ICSD 98-002-2538 [(N (C ₃ H ₇) ₄) (Si _{23.04} Al _{0.96} O ₄₈)] | 11,15466 Å |
| • ANZ13 | 11,15632 Å |
| • ICSD 98-002-8796 [H _{1.22} (Si _{94.43} Al _{1.57} O ₁₉₂) (H ₂ O) ₁₆] | 11,11295 Å |

El hecho de que no se de una concordancia total entre los datos que aparecen en las fichas existentes en la base de datos cristalográfica y las difracciones que presentan la muestra ANZ13 nos lleva a pensar que las diferencias observadas pueden deberse a la participación del líquido iónico en la composición de la zeolita, ya que tales espaciados varían en función del catión de compensación de la estructura ([N (C₃H₇)₄]⁺ vs H⁺).

Como se mencionó en capítulos anteriores, no se dispone en bibliografía de un modelo estructural de la zeolita ZSM-5 en cuyos poros y/o cavidades se encuentren alojados cationes de alquilimidazolio que se pueda tomar como modelo estructural inicial para intentar realizar un refinamiento de su estructura mediante análisis Rietveld.

Es por ello que se recurre al método de Le Bail (Le Bail y Smrcok 2011) para obtener información sobre los parámetros de la celda unidad. Los resultados obtenidos se representan numéricamente en la tabla 3-5 y gráficamente en la figura 3-4. También podemos comparar en la misma tabla los parámetros de red obtenidos en el ajuste con los que aparecen en bibliografía para la zeolita ZSM-5 con el catión tetrapropilamonio (ICSD 98-002-2538).

Tabla 3-5. parámetros de red obtenidos del ajuste del diagrama de difracción de la muestra ANZ13 y la comparación con los que aparecen en bibliografía.

| | ANZ13 (Bmim) | ZSM-5 (ICSD 98-002-8796) | Δ |
|--------------|--------------|--------------------------|----------|
| a (Å) | 20,135(3) | 20,0480 | 0,087 |
| b (Å) | 19,920(3) | 19,8840 | 0,036 |
| c (Å) | 13,415(2) | 13,3520 | 0.063 |

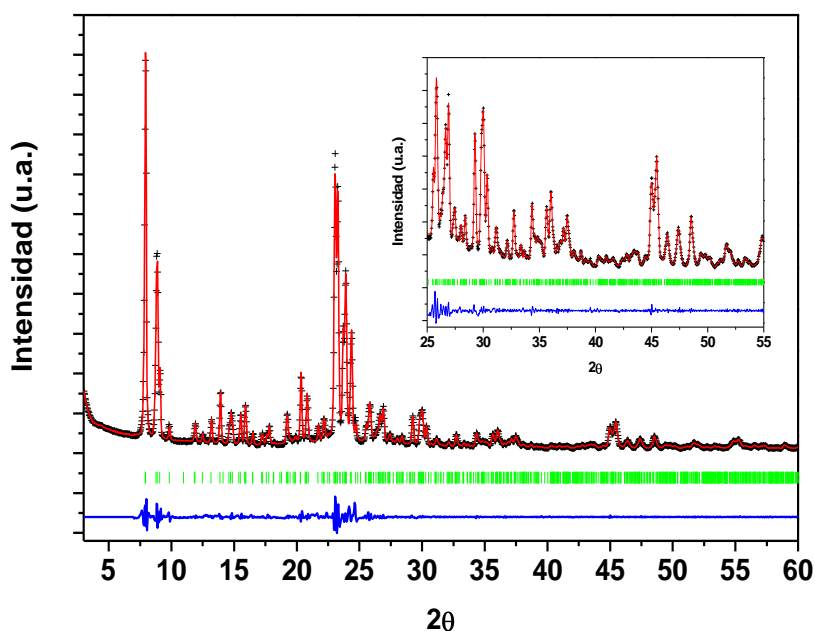


Figura 3-4. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra ANZ13 (+) junto con el resultado del ajuste (línea roja), la diferencia (línea azul) y las difracciones esperadas (marcas de color verde).

Como se puede observar en la figura 3-4, se obtiene un buen ajuste. Todos los parámetros reticulares obtenidos en el mismo presentan valores superiores respecto de los valores de partida, lo que indica una ligera expansión de la celda unidad en presencia de LI.

Se están realizando una serie de estudios teóricos que tienen como objetivo principal conseguir determinar el papel que juega el catión alquilimidazol en el proceso de formación de la zeolita. Además

se pretende elucidar la posición y la disposición exacta del LI dentro de las cavidades que posee el esqueleto zeolítico tipo MFI. La metodología seguida en dichas simulaciones y los resultados obtenidos, serán objeto del capítulo IV.

Los resultados que se obtendrán con estos estudios nos permitirá obtener un modelo estructural de partida y de este modo poder efectuar su refinamiento mediante el método Rietveld.

2.1.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR):

En la figura 3-5 se presenta el espectro de infrarrojo de la muestra ANZ13. Para la interpretación del mismo consideraremos dividirlo en dos regiones espectrales en virtud de la información que obtendremos de cada una de ellas. Por un lado, la región espectral comprendida en el intervalo $1400-400\text{ cm}^{-1}$ con objeto de estudiar las vibraciones de esqueleto propias de las zeolitas. La otra región espectral de interés, comprendida en la región entre los $2800 - 3800\text{ cm}^{-1}$, nos permitirá observar tanto las bandas correspondientes a los grupos O-H de la zeolita, así como de las de especies orgánicas presentes.

Dentro de la región espectral comprendida en el intervalo $1400 - 400\text{ cm}^{-1}$ podemos observar a su vez dos tipos de bandas. Unas que se deben al propio tetraedro de silicio, y otras que tienen su origen en el tipo de unión entre los mismos.

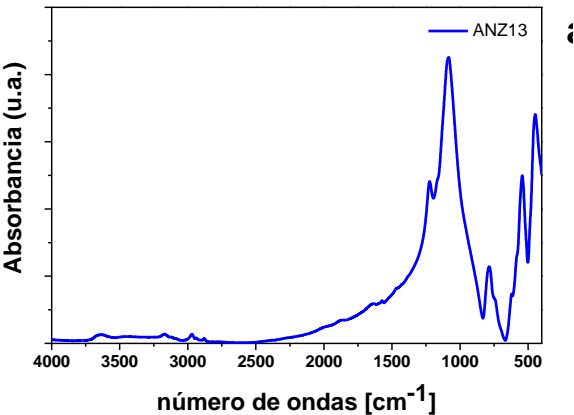


Figura 3-5. Espectro de infrarrojos de la muestra ANZ13.

Mientras que las primeras son comunes a cualquier tipo de silicato o aluminosilicato (sea éste amorfo o cristalino) e insensibles al tipo de unión entre tetraedros, la posición e intensidad de las segundas van a estar influenciadas por la estructura cristalina presente (Flanigen et al. 1971). Sin embargo, ambas se encuentran muy acopladas y se hace prácticamente imposible discernir entre ambas (Geidel et al. 1991). En la tabla 3-6 se presentan los rangos en los cuales se pueden observar las vibraciones anteriormente mencionadas.

Tabla 3-6. Asignación de las vibraciones debidas a los tetraedros de silicio (Flanigen, et al. 1971).

| intra-tetraedro | | inter-tetraedro | |
|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
| Tipo | cm ⁻¹ | Tipo | cm ⁻¹ |
| Tensión asimétrica | 1250–950 | Tensión asimétrica | 1050–1150 |
| Tensión simétrica | 720–650 | Tensión simétrica | 820–720 |
| Enlace T–O | 500–420 | Anillo doble | 650–500 |
| | | Apertura de poro | 420–300 |

En la figura 3-6 se muestran los espectros correspondientes al metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazol ($[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{SO}_3$) (línea de color rojo) y a la muestra ANZ13 (línea de color azul) en el rango espectral comprendido entre 3800 y 2800 cm^{-1} .

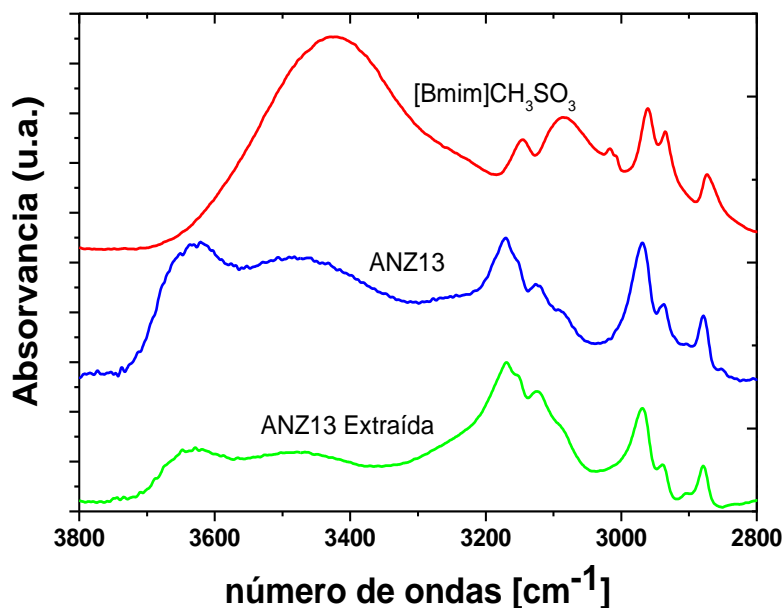


Figura 3-6. Espectros de infrarrojos del ($[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{SO}_3$) (línea roja), de la muestra ANZ13 (línea azul) y de la muestra ANZ13 extraída (línea verde).

Resulta interesante poder observar en el espectro de la muestra las bandas correspondientes al líquido iónico, si bien, presentan un desplazamiento a frecuencias mayores, como consecuencia de la interacción existente entre el esqueleto zeolítico y la molécula orgánica. En la tabla 3-7 se enumeran las posiciones de las bandas que aparecen en ambos espectros y la asignación propuesta (Jeon et al. 2008; Wickleder y Muller 2004).

Tabla 3-7. Asignación bandas del espectro del líquido iónico (Jeon, et al. 2008; Wickleder y Muller 2004) y de la muestra ANZ13.*(figura 3-12)

| [Bmim]CH₃SO₃ (cm⁻¹) | ANZ13 (cm⁻¹) | Asignación |
|---|--------------------------------|---|
| 2873 | 2851 | V _{SS} (CH ₂) |
| | 2878 | V _{SS} (CH ₃) |
| 2900 (hombro) | 2902 | V _{AS} (CH ₂) |
| 2935 | 2939 | V _{FR} (CH ₃) |
| 2961 | 2969 | V _{AS} (CH ₃) |
| 3007 | 3091 | V _{AS} (N)CH ₃ |
| 3017 | | |
| 3084 | 3124 | VC(2)H |
| 3146 | 3170 | V _{SS} H y V _{AS} HC(4)C(5)H* |
| 3425 | 3492 | VOH (agua) |
| -- | 3634 | VOH (zeolita) |

La muestra ANZ13 se sometió al doble proceso de extracción descrito en el capítulo II. Como resultado de dicha extracción se produjo una pérdida de un 14% en peso. Sin embargo, se pudo comprobar que ni el LI fue extraído totalmente de la estructura (figura 3-6), ni la estructura cristalina sufrió modificación alguna (figura 3-7). Tales resultados evidencian que la interacción existente entre el LI y el esqueleto zeolítico es importante, lo que nos lleva a pensar que el LI no se encuentra simplemente adsorbido en las cavidades de la zeolita, sino que desempeña un papel más importante como catión de compensación.

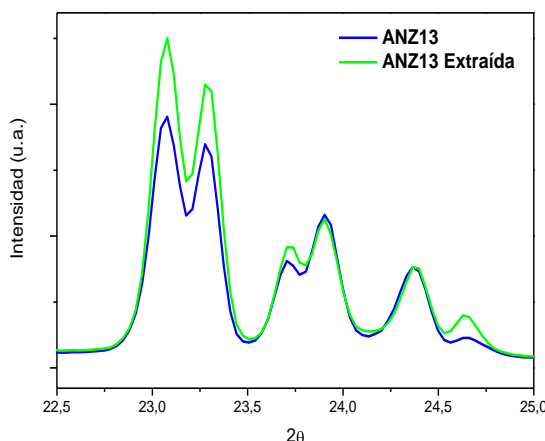


Figura 3-7. Comparativa entre los diagramas de difracción de rayos X de la muestra ANZ13 antes (azul) y después (verde) de ser sometida a las dos extracciones.

2.1.3. Análisis térmico:

Dos fueron los ensayos que se llevaron a cabo para estudiar el comportamiento que presentaba la muestra cuando ésta era sometida a un tratamiento térmico.

En primer lugar un calentamiento (10 °C/min) en corriente de aire hasta 1000 °C en una termobalanza, lo que nos permitió observar tanto la pérdida de peso que experimentaba como tener información de los procesos (transformaciones químicas y/o físicas) asociadas a dichas pérdidas, gracias al análisis térmico diferencial. En la figura 3-8 se presentan los resultados del análisis térmico correspondientes a la muestra ANZ13 y al líquido iónico ([Bmim]CH₃SO₃).

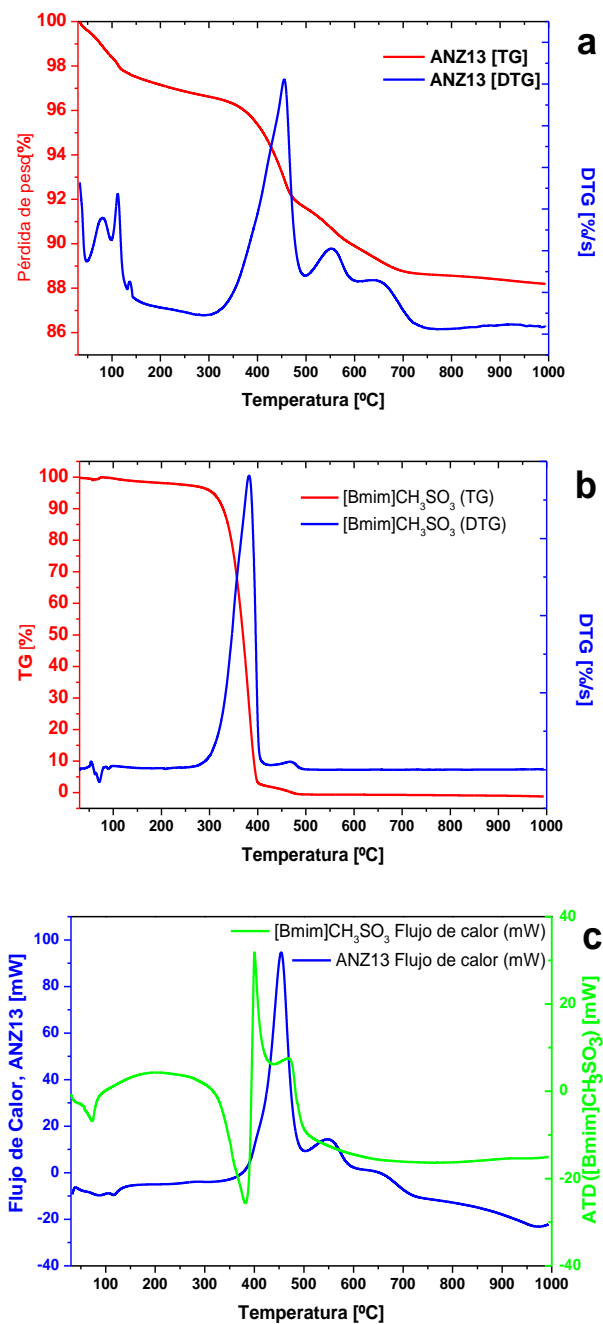


Figura 3-8. Análisis termogravimétrico de la muestra ANZ13 (a) y del [Bmim]CH₃SO₃ (b). Análisis térmico diferencial de ambos (c).

Desde el comienzo del tratamiento térmico, la muestra ANZ13 ya comienza a perder peso de forma continua aunque prácticamente despreciable ($\approx 0.4\%$ a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$), pérdidas que se atribuyen a diversas especies que se encuentran débilmente adsorbidas sobre la superficie de la zeolita (moléculas de etanol y agua) (figura 3-8a). La primera pérdida de peso bien diferenciada en el DTG tiene lugar a una temperatura inferior a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuida al etanol procedente del proceso de hidrólisis del TEOS y que ha quedado ocluido al interior de los poros de la zeolita. La siguiente pérdida aparece en torno a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, esta vez mejor definida y atribuible al agua fisisorbida presente en la muestra. Una tercera señal aparece a $137\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero esta vez más débil, que se puede asignar a la pérdida de las moléculas de agua que se encuentran alojadas en el interior de los poros y que por consiguiente requieren de un mayor aporte energético para “romper” la interacción existente y su consiguiente eliminación.

De especial interés son las tres pérdidas que aparecen a $455\text{ }^{\circ}\text{C}$, $553\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 647°C ; atribuibles todas ellas a la descomposición y/o combustión del LI en tres etapas sucesivas, como así lo indica el análisis térmico diferencial que presenta tres señales EXO asociadas a estas pérdidas (figura 3-8c).

La muestra que fue sometida al doble proceso de extracción ya descrito, también fue analizada termogravimétricamente. En la figura 3-9 podemos observar que también presenta las pérdidas de peso que ya presentaba la muestra ANZ13 y que fueron atribuidas al LI. Este resultado junto a las bandas que aparecen en el espectro FTIR correspondiente, no hacen más que confirmar que el LI permanece en la muestra.

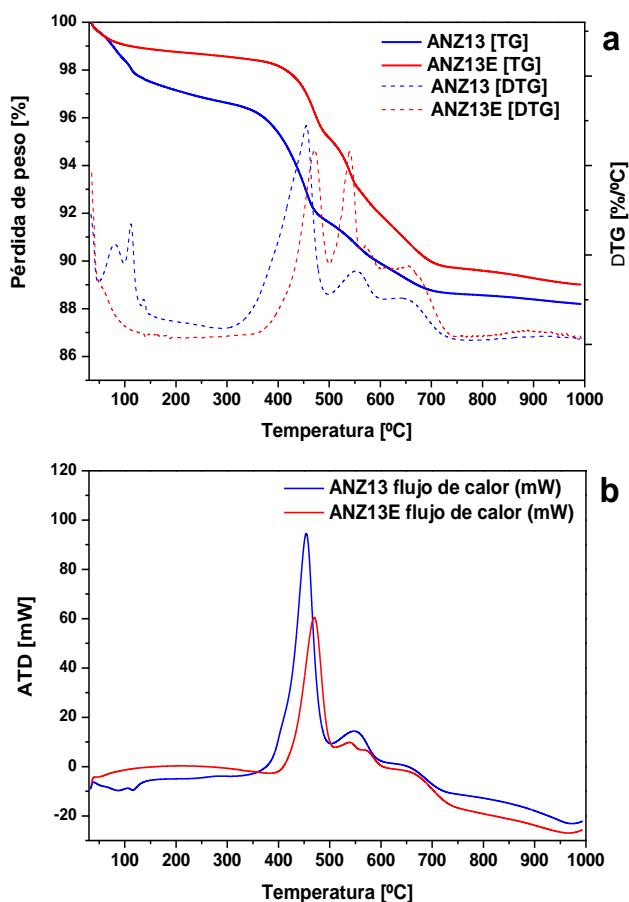


Figura 3-9. Análisis termogravimétrico (a) y análisis térmico diferencial (b) de la muestra ANZ13 (azul) y ANZ13 extraída (rojo).

Nótese que la muestra ANZ13E no presenta las pérdidas a baja temperatura atribuidas al agua y etanol fisisorbidos (aunque si la pérdida continua que también presentaba la muestra original). Restando el efecto de dichas pérdidas a la muestra original (≈ 1.3 %) resulta que la pérdida de peso total debida al compuesto orgánico resulta ser similar en ambos casos (8.85 % para la ANZ13E y 7.95 % para la ANZ13) lo que sugiere que la cantidad de compuesto orgánico también lo es.

Varios son los aspectos a resaltar. En primer lugar, la descomposición térmica del LI puro comienza a temperaturas inferiores si se compara con el que está presente en la muestra ANZ13, observándose una diferencia de alrededor de 70 °C (figura 3-8b). Por otra parte, mientras que la descomposición térmica del LI remanente en la muestra ANZ13 lo hace en tres etapas consecutivas, la descomposición térmica del LI puro se produce en dos procesos (figura 3-8b), presentando una primera pérdida (97%) a 389°C y una segunda pérdida muy pequeña a 467°C (2-3%).

Por último mencionar la aparición de una señal ENDO en la descomposición del LI puro (atribuible a la fusión del líquido iónico a esta temperatura) que no aparece en la muestra ANZ13 (figura 3-8c), lo que nos indica que dicho proceso no tiene lugar en nuestro material. Este hecho sugiere que el líquido iónico no se encuentra en el mismo estado dentro del material zeolítico que en estado puro. De esta forma, la presencia del catión imidazolio y la pérdida del anión metanosulfonato podrían ser los responsables de los cambios observados. Que la pérdida del compuesto orgánico se produzca en tres etapas también nos indica que tiene lugar una “rotura” de la molécula, al contrario de lo que ocurre en el LI puro. Proceso que puede estar catalizado por el esqueleto zeolítico.

Tras el tratamiento de extracción, la pérdida atribuida al proceso de descomposición/eliminación del catión imidazolio comienza a producirse incluso a temperaturas aún mayores (en torno a los 400°C frente a los 300°C del compuesto puro, figura 3-9a). Además, dicho proceso de pérdida del LI pasa a producirse en cuatro etapas (una más de la que se apreciaba en la muestra original). Esta observación, unida a la ausencia de las señales de agua y etanol a bajas temperaturas que si

aparecían en la muestra original, nos indicaría que la interacción existente entre el catión y el esqueleto de la zeolita se encuentra menos impedida y por ende más estable.

Resumiendo, el hecho de que el rango de descomposición y/o combustión de la fase orgánica presente en la zeolita sea tan amplio (comienza en 350°- 400°C y no finaliza hasta alcanzar los 700°C), así como de la persistencia de ésta a pesar de un tratamiento de extracción enérgico, hace pensar en la existencia de algún tipo de unión de carácter covalente con cierta consistencia dentro de nuestro “composite”, así como en la participación de estos cationes orgánicos en la compensación de carga existente en la red de Si-Al-O zeolítica.

La muestra ANZ13 también fue sometida a un calentamiento en las mismas condiciones que el caso anterior, pero esta vez en una cámara de alta temperatura acoplada a un difractómetro de rayos X de polvo, lo cual nos permitió estudiar *in situ* el comportamiento y la evolución de la muestra desde el punto de vista cristalográfico.

En la figura 3-10 podemos observar que la muestra no sufre modificación alguna hasta alcanzar los 700°C, precisamente la temperatura a la cual se elimina por completo el líquido iónico, como se puso de manifiesto por termogravimetría.

La estructura zeolítica no llega a colapsar dentro del rango de temperatura al que ha sido sometida la muestra. Únicamente comienza a aparecer una nueva fase que por la posición e intensidad relativa de sus difracciones (4.110 Å y 2.519 Å) se asignan a un óxido de silicio de alta temperatura (PDF 00-50-1432). La cristalización de dicho óxido de silicio puede indicar bien la presencia de una pequeña proporción de amorfo en el material inicial que se convierte en SiO₂ cristalino al

aumentar la temperatura o bien una destrucción parcial de la red zeolítica.

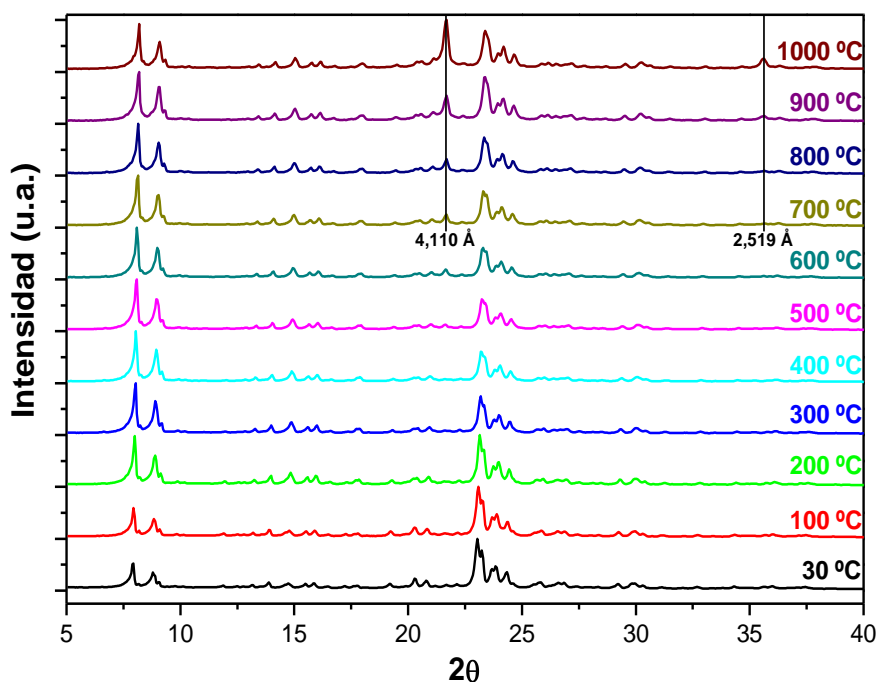


Figura 3-10. Termodifracción de la muestra ANZ13.

Los resultados obtenidos hasta ahora indican una estabilidad térmica importante del composite así como la preservación de la estructura zeolítica hasta temperaturas superiores a 1000 °C.

2.1.4. Microscopía electrónica de barrido:

Las micrografías correspondientes a la muestra ANZ13 (figura 3-11) nos permiten comprobar que dicha muestra está formada por partículas prismáticas con un tamaño medio de 3-6 micrómetros con numerosas superficies planas aunque su forma resulta un tanto irregular, tendiendo siempre a formas alargadas. Estas partículas no presentan agregación, apareciendo independientes las unas de otras.

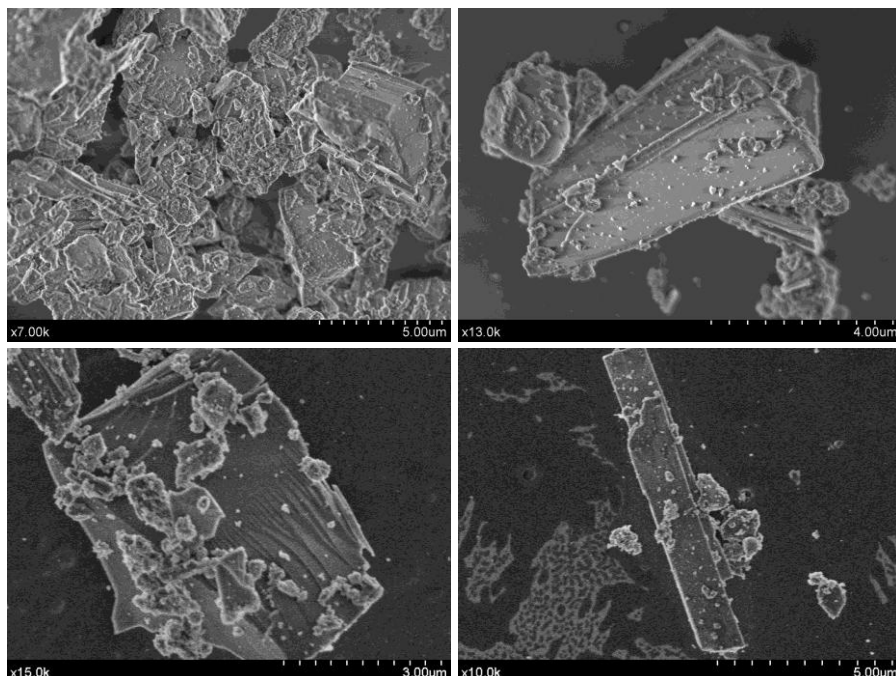


Figura 3-11. Micrografías SEM de la muestra ANZ13.

2.1.5. Análisis químico:

Los análisis químicos mediante fluorescencia de rayos X llevados a cabo sobre la muestra ANZ13 (ZSM-5) indica una composición que se corresponde con la fórmula química $\text{Na}_{4.4}[\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{91.5}\text{O}_{192}]$, lo que sugiere que la carga negativa del esqueleto zeolítico queda completamente compensada por los iones Na^+ . Sin embargo, como ha sido demostrado hasta ahora por medio de las diferentes técnicas utilizadas, la presencia del catión orgánico ha de tenerse en cuenta. La relación molar LI/composite tiene un valor de 4.

2.1.6. Resonancia magnética nuclear:

Se llevaron a cabo estudios de ^{13}C y ^1H -RMN de estado sólido con objeto de determinar la presencia y el estado en el que se encuentra el líquido iónico en la zeolita. En la figura 3-12 se representa la fórmula desarrollada del LI con todos los átomos de carbono numerados para

una mejor comprensión de las discusiones que a continuación se realizarán.

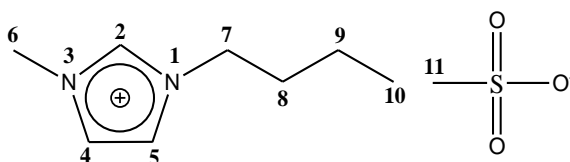


Figura 3-12. Fórmula desarrollada del [Bmim]CH₃SO₃ y asignación de los átomos de carbono y nitrógeno.

En la figura 3-13 se presenta el espectro de ¹³C correspondiente a la muestra ANZ13. En él podemos apreciar una serie de señales que se corresponden con aquellas que cabrían esperar para el catión 3-butil-1-metilimidazolio.

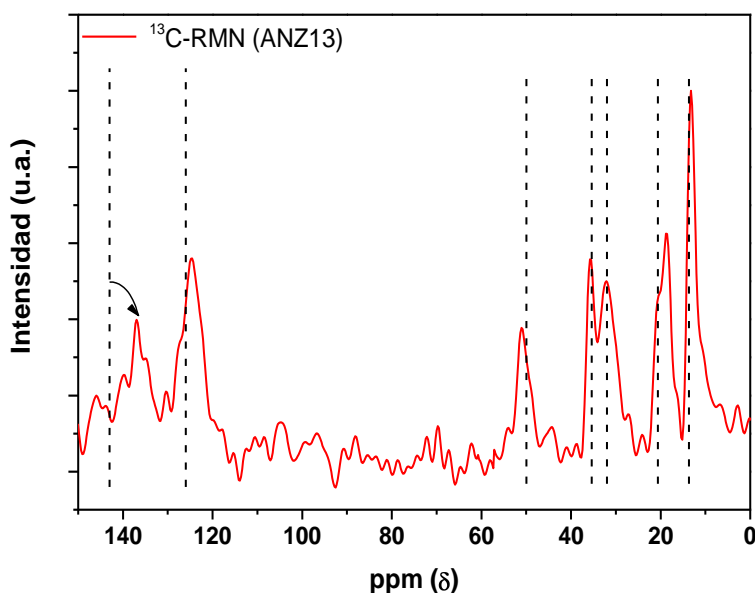


Figura 3-13. Espectro ¹³C-RMN de la muestra ANZ13 (línea roja) y de la posición de las señales esperadas para el catión imidazolio (líneas negras verticales).

Así lo corroboran los valores de la tabla 3-8, donde se comparan los desplazamientos químicos esperados para las señales de ^{13}C -RMN del $[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{SO}_3$. (Castells y Camps 1978; Jeon, et al. 2008) y los obtenidos experimentalmente.

Tabla 3-8. Comparativa y asignación de las señales de ^{13}C -RMN para la muestra ANZ13 y el $[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{SO}_3$.

| | δ (ppm) ^{13}C -RMN teóricos | δ (ppm) ^{13}C -RMN ANZ13 |
|--------------|--|---|
| C2 | 143.4 | 136.5 |
| C4-C5 | 126.2 | 124.6 |
| C6 | 35.4 | 35.5 |
| C7 | 50 | 51 |
| C8 | 32.1 | 32.1 |
| C9 | 20.6 | 18.5 |
| C10 | 13.7 | 13.2 |
| C11 | 32 | -- |

Para el caso del espectro de ^1H -RMN (figura 3-14) observamos una señal ancha entre 4,5 y 5,5 ppm atribuida a la presencia de agua en la muestra.

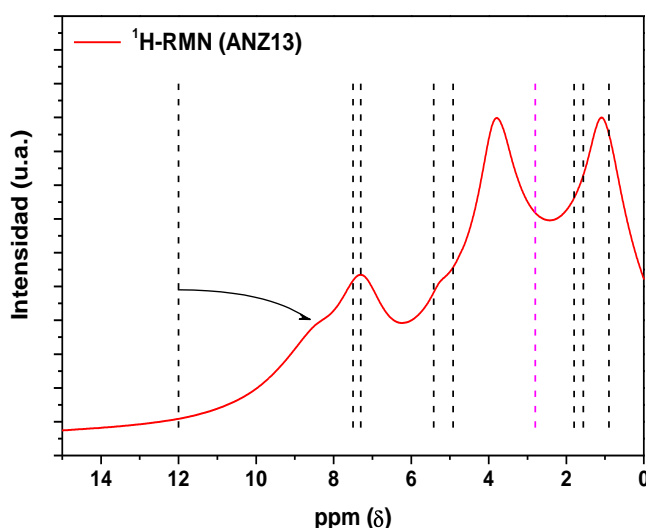


Figura 3-14. Espectro ^1H -RMN de la muestra ANZ13 (línea roja) y de las señales esperadas para el $[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{SO}_3$ (líneas verticales).

Se pueden observar ligeros cambios en la posición de las señales atribuidas a los grupos metilo y n-butilo que se achacan a la influencia que en éstas tiene el esqueleto de la zeolita (tabla 3-9).

Tabla 3-9. Comparativa y asignación de las señales de ^1H -RMN para la muestra ANZ13 y el $[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{SO}_3$.

| | δ (ppm) ^1H -RMN teóricos | δ (ppm) ^1H -RMN ANZ13 |
|--------------|---|--|
| C2 | 12 | 8.5 |
| C4-C5 | 7.3 y 7.5 | 7.5 (ancha) |
| C6 | 5.42 | 5 (ancha) |
| C7 | 4.94 | |
| C8 | 1.8 | 1 (ancha) |
| C9 | 1.3 | |
| C10 | 0.9 | |
| C11 | 2.8 | -- |

Las señales atribuidas a los protones y al carbono del anillo de imidazolio en las posiciones C4 y C5 no parecen alterarse, contrariamente a las señales correspondientes a la posición C2 que para el caso del ^1H la señal que originalmente aparece en 12 ppm se desplaza a 8.5 ppm, y para el caso del ^{13}C se desplaza desde 143.4 ppm a 136.5 ppm. Este cambio nos lleva a pensar en que la interacción entre el líquido iónico y la red Si-Al-O de la zeolita se produce preferencialmente a través del anillo de imidazolio y en particular en la posición C2.

El espectro de ^{27}Al -RMN (figura 3-15) muestra una única señal, tal y como cabría esperar para una zeolita ZSM-5. Dicha señal, muy simétrica, aparece a $\delta = 53.1$ ppm y se atribuye a un aluminio en entorno tetraédrico tipo $\text{Al}(\text{OSi})_4$ tal y como era previsible en base al cumplimiento de la regla de Lowenstein (Mafra *et al.* 2012).

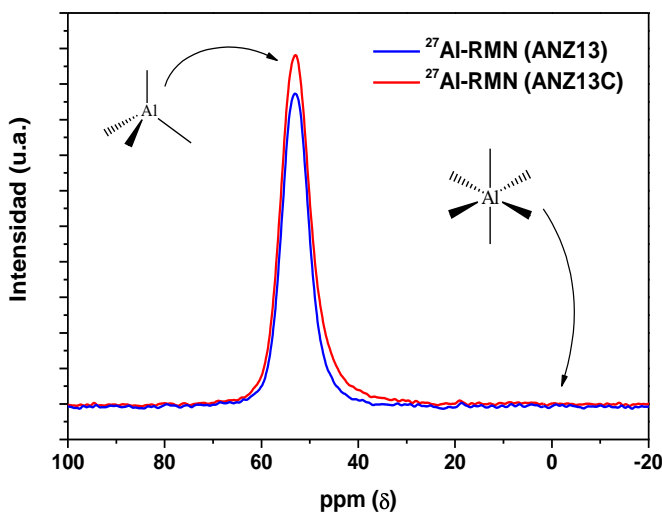


Figura 3-15. Espectros ^{27}Al -RMN de la muestra ANZ13 fresca (línea azul) y calcinada (línea roja).

El solapamiento de las señales originado por las interacciones cuadrupolares, dificulta la resolución de las distintas posiciones cristalográficas de los átomos de aluminio así como de su ocupación (Engelhardt y Michel 1987). Si bien, es posible su determinación, se requieren técnicas y condiciones experimentales especiales, llegando a establecer una sustitución aleatoria de átomos de silicio por átomos de aluminio para la ZSM-5 (Sarv *et al.* 1996).

Adicionalmente, del mencionado espectro se infiere la ausencia total de aluminio fuera de la red zeolítica (tipo óxido de aluminio polimérico). Dicha afirmación viene apoyada en base a la no aparición de señal alguna a 0 ppm atribuible a átomos de Al en entorno octaédrico (Mafra, *et al.* 2012).

Como hemos comentado anteriormente, las resonancias de los núcleos de ^{27}Al sometidos a intensos gradientes de campo eléctrico dan lugar a fenómenos de ensanchamiento cuadrupolares, pudiendo llegar a

ser indetectables por RMN. Este efecto es especialmente importante en el caso de zeolitas ácidas deshidratadas (Deng *et al.* 1998). La corroboración de dicha afirmación viene sustentada por la ausencia de dicha señal tanto en el espectro de la muestra fresca como en el de la calcinada a 650°C (figura 3-15), descartándose de esta forma la existencia de los conocidos como aluminios invisibles o aluminios fantasmas.

En el espectro de ^{29}Si -RMN la posición de los picos se relaciona con la presencia de distintas especies de silicio en el material. La denominación $\text{Q}^n(m\text{Al})$ describe los ambientes presentes en la segunda esfera de coordinación de un átomo de silicio, de manera que el superíndice n indica el número de átomos tetraédricos a los que se encuentra unido, siendo los restantes hasta cubrir el número de coordinación, átomos de cationes que compensan las cargas negativas de la red; el índice m indica el número de silicios remplazados por aluminio. Así, el término $\text{Q}^4(2\text{Al})$ designa la disposición en la esfera de coordinación del silicio que se representa en la figura 3-16a, mientras que $\text{Q}^3(1\text{Al})$ representaría en cambio entorno químico representado en la figura 3-16b.

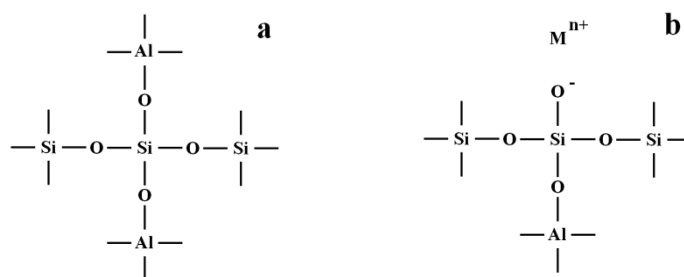


Figura 3-16. Ejemplo de las esferas de coordinación $\text{Q}^4(2\text{Al})$ (a) y $\text{Q}^3(1\text{Al})$ (b) del Silicio.

En la figura 3-17 se pone de manifiesto la relación que existe entre la posición de la señal de un Si y su entorno. Se aprecia claramente que ésta experimenta un desplazamiento a frecuencias menores cuando se aumenta el número de enlaces Si-O-T, siendo T un átomo de Si o Al; y a frecuencias mayores cuando el silicio es sustituido por aluminio en la segunda esfera de coordinación de un silicio central (alrededor de -110 ppm para $Q^4(0Al)$ y de -80 ppm para $Q^4(4Al)$).

Adicionalmente, la amplitud de las señales proporciona información sobre la distribución de ángulos de enlace existentes (Lippmaa *et al.* 1980; Lippmaa *et al.* 1981).

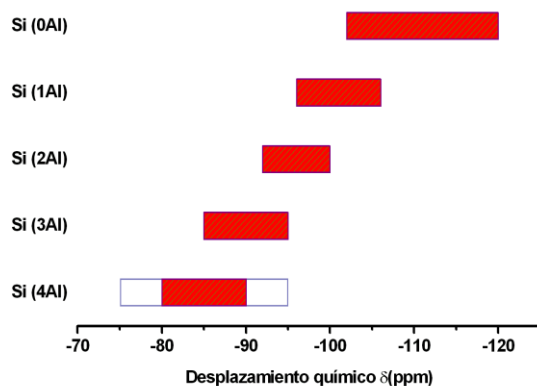


Figura 3-17. Desplazamientos químicos (δ) del ^{29}Si en los $Q^4(mAl)$.

En el espectro de ^{29}Si -RMN (figura 3-18a) de la muestra ANZ13, aparece una señal a -106 ppm atribuible a los átomos de silicio $Q^4(1Al)$ (línea vertical de color azul en la figura 3-18b), es decir a los átomos de Si rodeados de tres tetraedros de SiO_4 y uno de AlO_4 (Lippmaa, *et al.* 1980; Lippmaa, *et al.* 1981). No hay evidencias de la existencia de

$Q^4(2Al)$ (en torno a los -100 ppm) ni de $Q^4(3Al)$ (en torno a -95 ppm). Se observa a continuación una señal ancha y asimétrica que presenta un máximo a -112.2 ppm y se extiende hasta los -118 ppm.

En la figura 3-18b se han superpuesto una serie de líneas verticales de color verde que indican las posiciones de las señales de los distintos átomos de silicio observadas en estudios de ^{29}Si -RMN de alta resolución llevados a cabo sobre ZSM-5 (Sivadinarayana *et al.* 1998). Lo que nosotros observamos se corresponde a la envolvente de todas y cada una de las señales individuales descritas en bibliografía

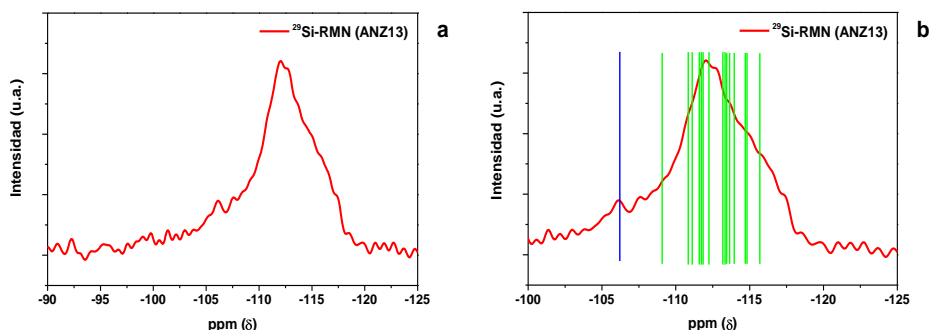


Figura 3-18. Espectro de ^{29}Si -RMN de la muestra ANZ13.

Los resultados ponen de manifiesto varios aspectos importantes a tener en cuenta y que nos permiten obtener una serie de conclusiones muy interesantes. En primer lugar y teniendo en cuenta que aparecen en nuestra zeolita todos y cada uno de los carbonos y protones del catión orgánico, podemos inferir que no se produce modificación química alguna de la estructura inicial del LI a pesar de las condiciones de presión y temperatura a la que fue sometida la muestra durante el tratamiento hidrotermal. Llama la atención la ausencia de la señal atribuida al anión (señal del metilo a $\delta = 2.8$ ppm para 1H -RMN). Es

más, el anión CH_3SO_3^- se detectó por DRX como NaCH_3SO_3 en el líquido sobrenadante separado de la fase zeolítica.

Estas observaciones (junto a los resultados anteriores obtenidos de DRX, IR y TG-ATD) confirman la presencia del catión en la zeolita resultante y además ponen de manifiesto el papel activo que juega dicho catión en la estructura de la zeolita final.

Sin embargo el análisis elemental indicó que la compensación de carga de la zeolita tiene lugar mediante los cationes Na^+ , lo que sugiere que la presencia del LI en esta estructura MFI se debe exclusivamente a una interacción electrostática y/o adsorción catiónica.

Con todos estos estudios preliminares y la producción de una fase zeolítica conocida y bien caracterizada, se decidió proseguir con los estudios que tienen como objeto determinar la influencia de los diferentes líquidos iónicos utilizados como ADE, de las modificaciones en la composición de gel de partida y de las condiciones de síntesis.

A pesar de que se llevaron a cabo las síntesis en las que se modificaron las relaciones molares de todos y cada uno de los componentes del gel inicial, así como de algunas condiciones de síntesis, se presentan a continuación únicamente los resultados más relevantes.

2.1.7. Fisisorción de N_2 :

Los análisis efectuados no revelan una superficie significativa más allá de la que corresponde a la superficie externa de las partículas. Ello debido a la presencia del LI en el interior de las cavidades de la estructura. Todo ello a pesar de las condiciones empleadas para el pretratamiento antes de la medida.

3. **INFLUENCIA DE LA FUENTE DE SILICIO:**

Como se comentó al comienzo de este trabajo de investigación, el proceso de síntesis de las zeolitas está fuertemente influenciado por muchos aspectos de la química sol-gel, tales como el pH, la temperatura, el tiempo de la hidrólisis y de la cristalización, la naturaleza de los precursores utilizados y de la presencia y naturaleza de cationes orgánicos que actúan como agentes directores de estructura (ADE). De esta forma, hemos puesto de manifiesto en los apartados anteriores que en las condiciones de estudio obtenemos estructuras tipo MFI con una alta cristalinidad y estabilidad térmica (temperaturas superiores a 1000 °C).

Una vez caracterizada la muestra obtenida, el siguiente paso es el estudio de la influencia que tiene la fuente de silicio utilizada como punto de partida en nuestro material final. Cuatro en total fueron los reactivos utilizados como fuentes de silicio. El primer reactivo, ya citado, fue el Tetraetoxisilano (TEOS), los restantes fueron una sílice aerogel (Aerosil[®]), una disolución de sílice coloidal en suspensión (Ludox[®]) y metasilicato sódico.

Exceptuando el origen del silicio, todos y cada uno de los parámetros experimentales utilizados en las siguientes síntesis fueron idénticos a los ya descritos para el caso de la ANZ13. En la tabla 3-9 se enumeran las composiciones de los geles correspondientes a las cuatro síntesis efectuadas con las susodichas fuentes de silicio y las relaciones molares. Como es lógico hay que hacer una salvedad para la síntesis en la que fue empleado el metasilicato sódico, ya que la relación molar Si/Na se vio sustancialmente alterada con respecto a las anteriores,

debido a que la adición del metasilicato implica la introducción inevitable de una cantidad de Na importante en el medio de síntesis.

Tabla 3-9. Composición de los geles de síntesis (relaciones molares)

| | Precursor de Si | Si/Al | Si/Na | Li/Si | H ₂ O/Si | Si/OH |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|---------------------|-------|
| ANZ13 | TEOS | 34 | 3.52 | 0.137 | 31 | 3.93 |
| ANZ8 | Aerosil ® | 34 | 3.52 | 0.137 | 31 | 3.93 |
| ANZ12 | Metasilicato | 34 | 0.44 | 0.137 | 31 | 3.93 |
| ANZ16 | Ludox ® | 34 | 3.52 | 0.137 | 31 | 3.93 |

Una vez terminadas las 72 horas del tratamiento hidrotermal, los sólidos resultantes de estas síntesis presentaban un aspecto de sólido pulverulento extremadamente homogéneo con un tamaño de partícula muy pequeño no llegándose apreciar en ningún momento algún tipo de partícula sólida de mayor tamaño o conglomerado, como si ocurría en el caso de la síntesis de la muestra ANZ13.

De nuevo las muestras presentaban una coloración parduzca, que desaparecía por completo al lavarlas con agua, etanol y acetona, obteniéndose así un sólido de color blanco extremadamente homogéneo.

3.1. Caracterización físico-química:

3.1.1. Difracción de rayos X:

El cambio de la fuente de silicio da como resultado la obtención de estructuras zeolíticas diferentes. La difracción de rayos X de las muestras obtenidas revelan que el uso de Aerosil® o de Ludox® en la síntesis, da lugar a la formación de un tipo diferente de zeolita a la obtenida con el TEOS. Se obtiene la zeolita tipo BEA (Figura 3-19a y 3-19b). En cambio, cuando el precursor utilizado fue el metasilicato de

sodio, la estructura obtenida fue la de tipo ANA, más concretamente la fase analcima $[\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ polimorfo C (Figura 3-19c) (PDF 00-041-1478).

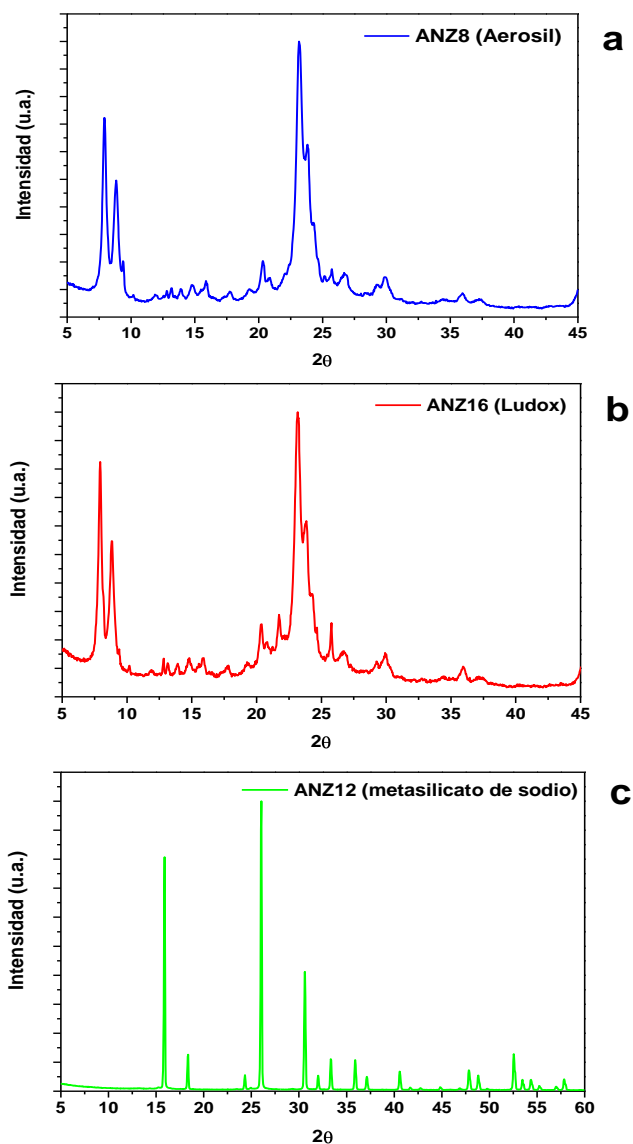


Figura 3-19. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras ANZ8 (a), ANZ16 (b) y ANZ12 (c).

El tratamiento de extracción a la que fue sometida la muestra ANZ8 (idéntico al que fue sometida la muestra ANZ13) origina ciertos

cambios. Si observamos su diagrama de difracción, nos revela la aparición de una nueva fase zeolítica ausente en el diagrama de la muestra original, o que en caso de estarlo, la proporción era tal que no permitía su apreciación. Se trata de la zeolita theta-1 (PDF 00-038-0197) con un esqueleto tipo TON. En el anexo I del presente trabajo se dará una descripción detallada de los diferentes tipos de zeolita obtenidas durante el presente trabajo de investigación.

En la figura 3-20 se muestran superpuestos los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a la muestra original (ANZ8) y a la extraída (ANZ8E), así como la indexación de planos más importantes de la zeolita theta-1. Por ahora baste decir que mientras la zeolita beta (perteneciente a la familia BEA) tiene anillos de 12 miembros la theta-1 (tipo TON) los tiene de 10.

El responsable de tal modificación podría ser el propio catión Na^+ que induciría un doble efecto plantilla o también conocido como efecto “*co-template*”.

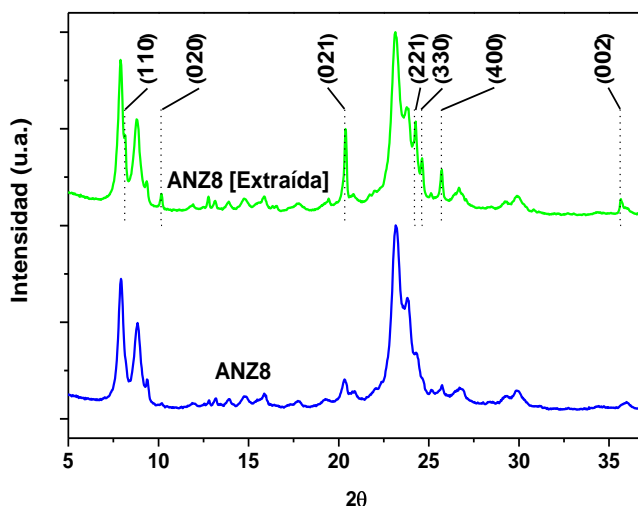


Figura 3-20. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras ANZ8 (azul) y ANZ8E (verde).

3.1.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR):

Una vez más, al igual que sucedía en la muestra ANZ13 se pueden apreciar las bandas características del catión orgánico en los espectros de infrarrojos correspondientes a las muestras ANZ8 (Aerosil®) y ANZ16 (Ludox®) (figura 3-21a).

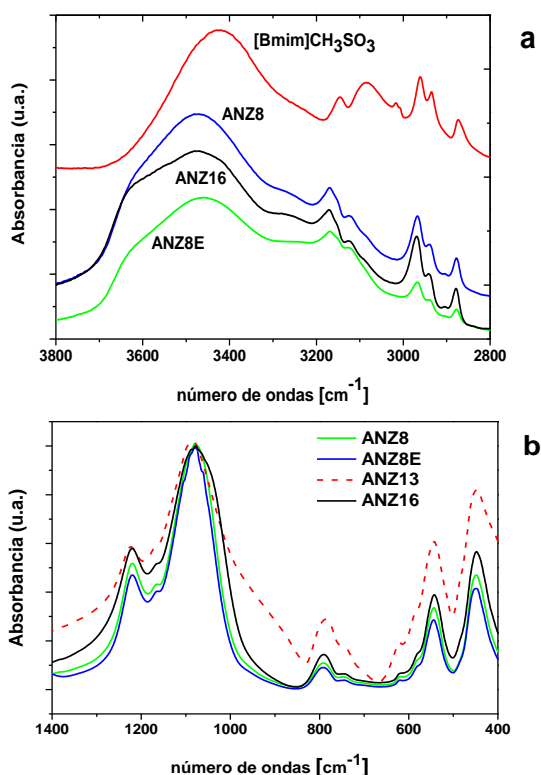


Figura 3-21. Espectros de infrarrojos de las muestras ANZ8, ANZ8E, ANZ13, ANZ16 y [Bmim]CH₃SO₃ en dos rangos espectrales diferentes.

Observando las frecuencias de las vibraciones que presentan las muestras y los valores de las vibraciones observadas en el LI, podemos afirmar que la especie orgánica se encuentra presente en la zeolita. En la figura 3-21b podemos apreciar que no existe diferencia alguna entre

las muestras ANZ8 y ANZ16, es más, en la misma figura se puede comprobar que a pesar de tener esqueletos zeolíticos diferentes, el número y posición de bandas en los espectros de infrarrojos correspondientes a la muestra ANZ13 (zeolita tipo MFI) y a las muestras ANZ8 y ANZ16 (zeolita tipo BEA) son idénticos, no pudiendo identificarse el tipo de zeolita en base a su espectro de infrarrojos (Geidel, et al. 1991). En la tabla 10 se presentan los valores de frecuencias correspondientes, así como la asignación propuesta.

Tabla 3-10. Asignación bandas del [Bmim]CH₃SO₃ (Jeon, et al. 2008; Wickleder y Muller 2004), ANZ8 y ANZ16.

| [Bmim]CH ₃ SO ₃ (cm ⁻¹) | ANZ8 (cm ⁻¹) | ANZ16 (cm ⁻¹) | Asignación |
|---|--------------------------|---------------------------|--|
| 2873 | -- | -- | V _{SS} (CH ₂) |
| | 2877 | 2877 | V _{SS} (CH ₃) |
| 2900 (hombro) | 2904 | 2906 | V _{AS} (CH ₂) |
| 2935 | 2940 | 2941 | V _{FR} (CH ₃) |
| 2961 | 2968 | 2969 | V _{AS} (CH ₃) |
| 3007 | 3083 | 3089 | V _{AS} (N)CH ₃ |
| 3017 | | | |
| 3084 | 3125 | 3125 | VC(2)H |
| 3146 | 3168 | 3170 | V _{SS} H y V _{AS} HC(4)C(5)H |
| 3425 | 3474 | 3473 | VOH (agua) |
| -- | 3626 | 3639 | VOH (zeolita) |

A pesar de los cambios observados en difracción de rayos X, el tratamiento de extracción no introduce ninguna modificación apreciable en lo que a espectroscopía vibracional se refiere ya que no se producen variaciones apreciables en sus respectivos espectros.

El aspecto que presenta el espectro de infrarrojos de la muestra ANZ12 (metasilicato) es notoriamente diferente a los anteriores (figura 3-22). Si bien, en este caso sí podemos apreciar dos bandas muy bien diferenciadas a 3620 y a 3560 cm^{-1} que se atribuyen a νOH del material zeolítico y que ya observábamos en las otras muestras (figura 3-22a); las señales correspondientes al LI no aparecen tan claras. Se aprecia una señal a 3276 cm^{-1} atribuible a $\nu\text{N-H}$ y una serie de bandas muy débiles por debajo de los 3000 cm^{-1} (zoom figura 3-22a) atribuibles a los C-H alifáticos de las cadenas del LI que si lográbamos distinguir claramente en la muestras anteriores.

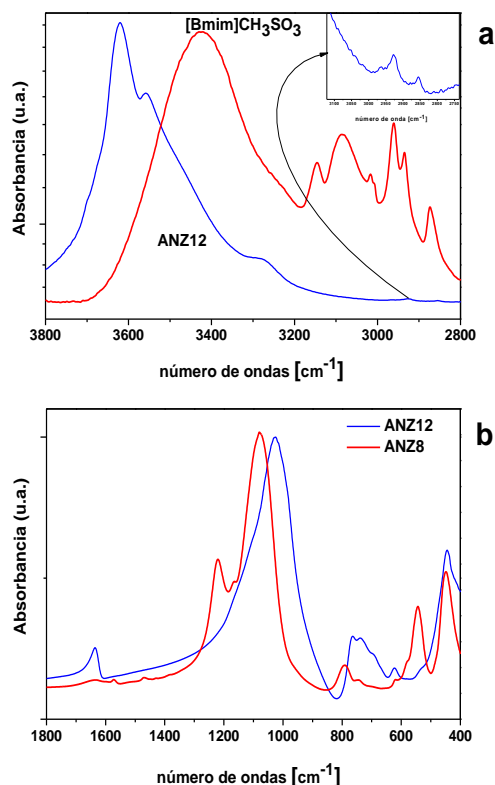


Figura 3-22. Espectro de infrarrojos de la muestra ANZ12 comparado con el LI (a) y con la muestra ANZ8 (b) en distintos intervalos espectrales.

Si tenemos en cuenta el intervalo espectral que va desde 400 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} no sólo se aprecian notables diferencias en el número y posición de las bandas, sino que además podremos observar todas y cada una de las bandas esperadas para la analcima, aunque con desplazamientos (Joshi et al. 1983) consecuencia de las diferentes distancias y ángulos de enlace. En la tabla 3-11 podemos ver una comparativa de las frecuencias esperadas y de las que presenta la muestra ANZ12 con la asignación correspondiente.

Tabla 3-11. Bandas de la analcima (Joshi, et al. 1983) y de la muestra ANZ12 junto con su asignación.

| Analcima (cm^{-1}) | ANZ12 (cm^{-1}) | Asignación |
|---|--|--------------------|
| 1060–1124 (hombro) | 1025, 1133 (hombro) | Tensión asimétrica |
| 710, 745, 780 | 698, 739, 764 | Tensión simétrica |
| 450, 495 (hombro) | 445, 530 (hombro) | Enlace T–O |
| 630 | 623 | Anillo doble |
| 400 | 400 | Apertura de poro |
| 1650 | 1637 | H ₂ O |

3.1.3. Análisis térmico:

El comportamiento térmico de las muestras ANZ8 (Aerosil®) y ANZ16 (Ludox®) cuando se trataron en la termobalanza utilizando las mismas condiciones anteriormente descritas ($T_{\text{MAX}}=1000^{\circ}\text{C}$, Rampa= $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Atmósfera=corriente de aire) fue similar al que nos encontramos en la muestra ANZ13 (TEOS) (figura 15). Si bien, se han de comentar una serie de diferencias.

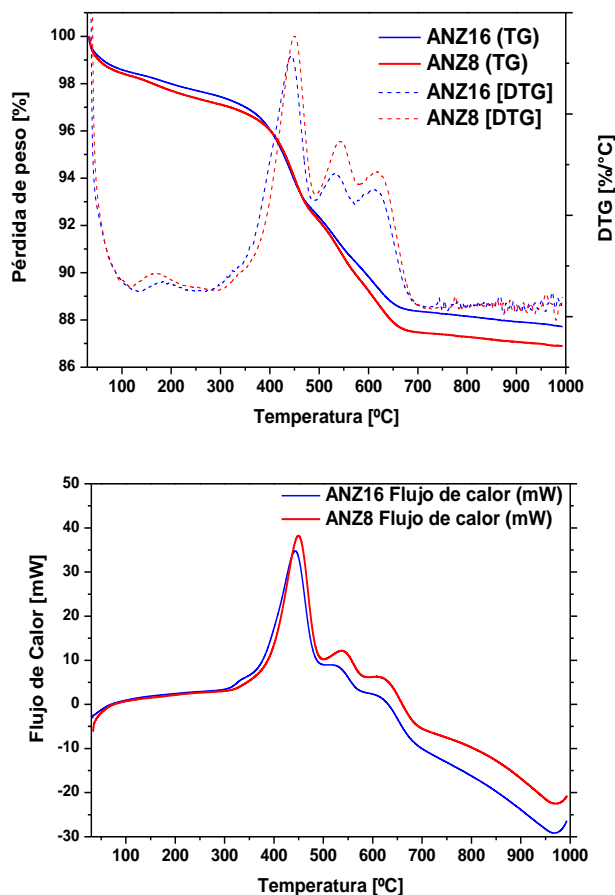


Figura 3-23. Análisis termogravimétrico de las muestras ANZ16 (azul) y ANZ8 (rojo).

En primer lugar advertimos que en el DTG de ambas muestras no se observa la pérdida que a bajas temperaturas sí se presentaba en la muestra ANZ13 (80°C), hecho totalmente previsible ya que el origen de la misma residía en la presencia de moléculas de etanol provenientes del proceso de hidrólisis del TEOS, utilizado como fuente de silicio. De nuevo se aprecia la pérdida continua de peso que ya presentaba la muestra ANZ13 ($\approx 1\%$ a 50 °C). Se aprecia en ambas muestras de forma diferenciada una única señal centrada en torno a los 170-180°C, que comienza en 110°C (ANZ8) o 135°C (ANZ16) y no termina hasta

los 280°C (ANZ8) y 250°C (ANZ16), atribuibles ambas a la pérdida del agua que se encuentra retenida en el interior de los poros y canales de la zeolita; hecho que justifica las temperaturas tan elevadas y el rango tan amplio en el que se produce tal eliminación.

La pérdida del LI de nuevo se produce en este caso en un proceso constituido por tres etapas consecutivas en un rango de temperatura similar al que ya habíamos observado con anterioridad. Tampoco en este caso apreciamos la presencia de señales ENDO en los ATD de las muestras ANZ8 y ANZ16.

De nuevo observamos que el comportamiento térmico para el caso de la muestra ANZ12 completamente diferente a los ya observados (figura 3-24a). Vemos que dicha muestra presenta una pérdida de agua progresiva, encontrando un máximo en torno a los 300 °C. Se podría pensar que dicha pérdida se debe fundamentalmente a la combustión de la especie orgánica, sin embargo, por un lado en la curva de ATD no se observa claramente ningún tipo de señal que pudiera indicar que se está produciendo dicho proceso y por otro lado, los máximos de dicha pérdida se encuentran entre 270 – 300 °C, temperaturas demasiado bajas si tenemos en cuenta la curva ATD del [Bmim]CH₃SO₃ (figura 3-24b). Adicionalmente, los estudios efectuados mediante espectroscopía infrarroja ya descartaban tal posibilidad. La pérdida de peso total a 1000 °C es del 10%, frente al 12 - 13% para el caso de las muestras ANZ8 y ANZ16 respectivamente.

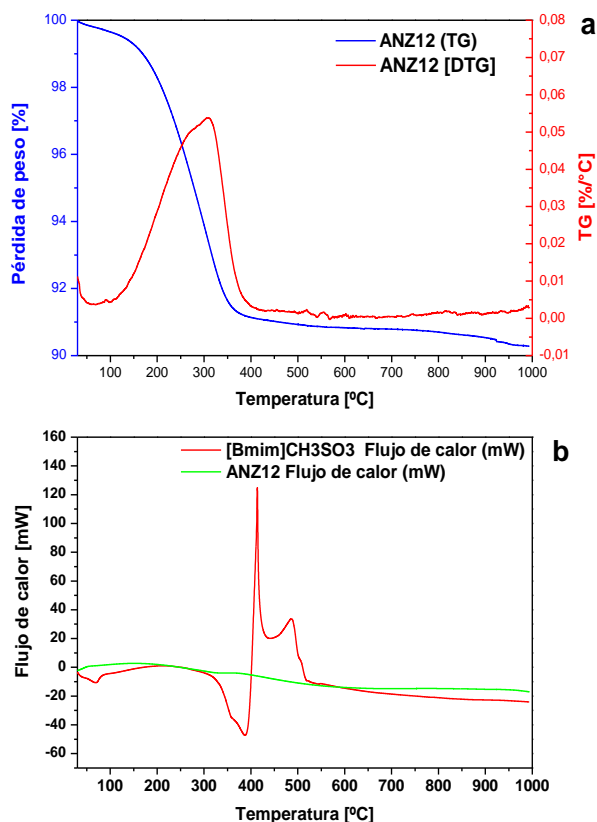


Figura 3-24. Análisis termogravimétrico de la muestra ANZ12 (a) y comparación de los análisis térmicos diferenciales de la muestra ANZ12 y [Bmim]CH₃SO₃ (b).

Los resultados obtenidos del estudio de termodifracción al que fue sometida la muestra ANZ8 se presenta en la figura 3-25a. No se aprecian en la muestra inicial las difracciones correspondientes a la theta-1 que sí veíamos en la muestra sometida a la extracción (ANZ8E) y tampoco a medida que la sometemos al tratamiento térmico. El comportamiento térmico que presenta nos indica que la estructura zeolítica no se ve alterada de forma significativa a medida que se aumenta la temperatura. Ni tan siquiera a 1000 °C la red colapsa ni se llega a observar la aparición de una nueva fase.

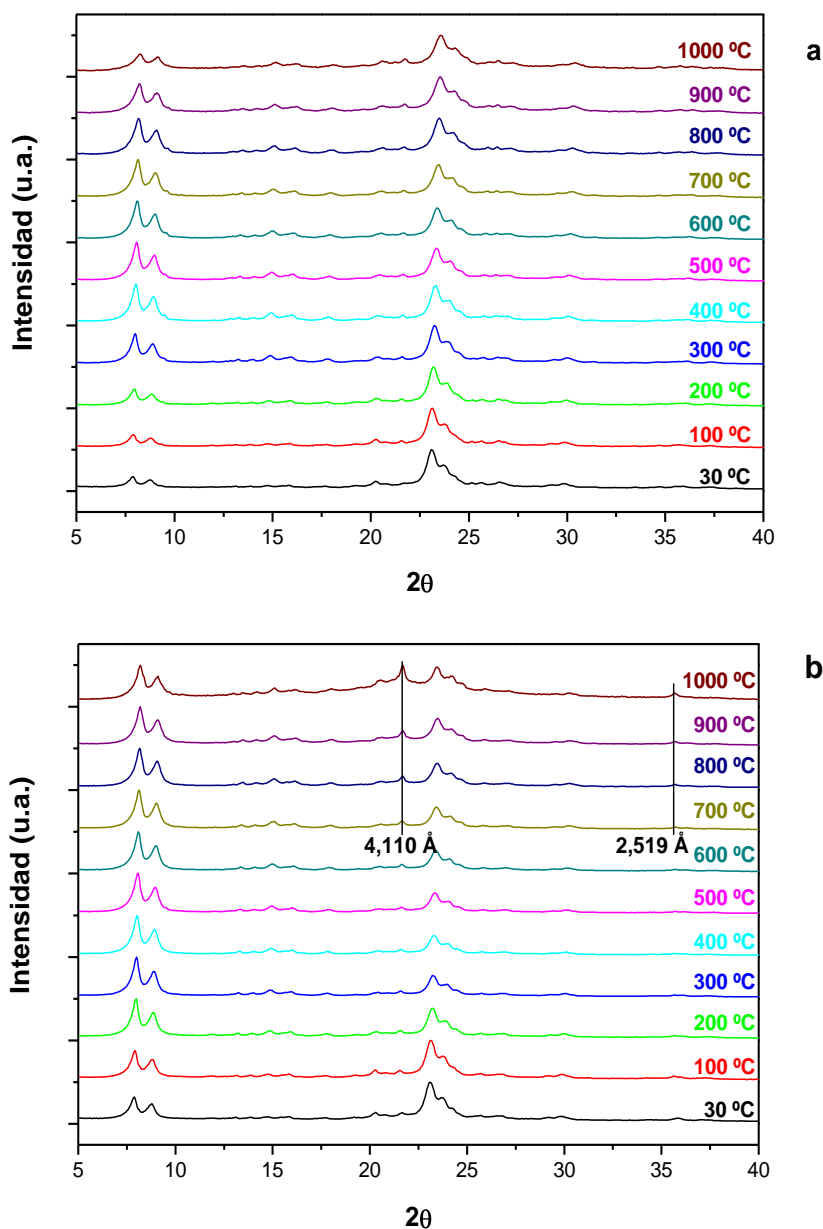


Figura 3-25. Termodifracción de las muestras ANZ8 a) y ANZ16 (b).

No ocurre lo mismo con la muestra ANZ16. En este caso, desde el punto de vista cristalográfico sí se observan modificaciones importantes. La estructura se ve especialmente influenciada por el

aumento de temperatura (figura 3-25b), presentando la aparición de una nueva fase cristalográfica a partir de los 700 °C, recordando así el comportamiento que veíamos en la muestra ANZ13. Dicha aparición va acompañada de una amorfización parcial del material, fenómeno que no se producía en la muestra ANZ13.

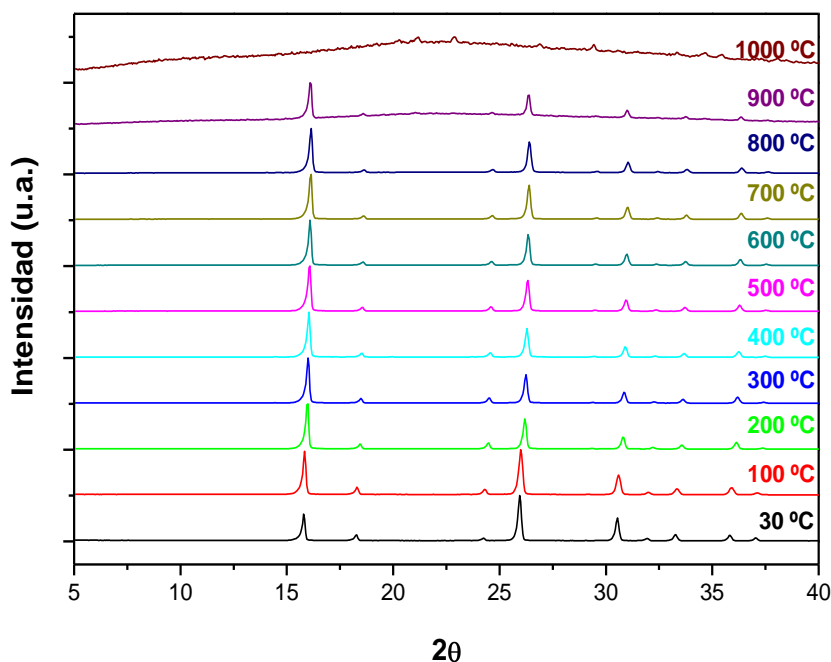


Figura 3-26. Termodifracción de la muestra ANZ12.

Como observamos en la figura 3-26, la muestra ANZ12 retiene su estructura cristalina hasta los 800-900 °C si bien se observa una amorfización paulatina y progresiva del material a medida que aumentamos la temperatura, como así lo muestra un aumento en el fondo de los difractogramas. Dicha amorfización llega a ser prácticamente total a partir de los 1000 °C desapareciendo en su totalidad la estructura zeolítica y comenzando a aparecer difracciones correspondientes a diversas fases del tipo silicoaluminato de sodio, así

como de diversos óxidos de silicio de alta temperatura (tipo cristobalita) y de aluminio (tipo alúmina).

Partiendo de la base que las fases silíceas que van apareciendo paulatinamente conforme aumenta a temperatura tienen su origen en la destrucción de la red zeolítica, se podría ordenar los distintos composites obtenidos en función de su estabilidad térmica como sigue:

$$\text{ANZ8} > \text{ANZ12} > \text{ANZ13} = \text{ANZ16}$$

En todos los casos estudiados la estructura zeolítica se mantiene estable hasta una temperatura de aproximadamente 900 °C. No obstante, hay que mencionar que el aumento de temperatura origina la aparición de fases secundarias.

3.1.4. Microscopía electrónica de barrido:

Los resultados obtenidos del estudio por microscopía electrónica de barrido de las muestras ANZ8 y ANZ16 nos indican en primer lugar que tanto la morfología como el tamaño promedio de las partículas obtenidas en las síntesis en las que se han utilizado Aerosil® y Ludox® como fuente de silicio, difieren considerablemente respecto de los que observábamos con anterioridad cuando utilizábamos TEOS.

Desde un principio las características texturales de ambos grupos de muestras resultan ser completamente distintas, incluso a nivel macroscópico. Mientras que la ANZ13 se obtiene en forma de monolito cilíndrico con cierta consistencia, las muestras ANZ8 y ANZ16 se obtienen en forma de un sólido completamente pulverulento y homogéneo.

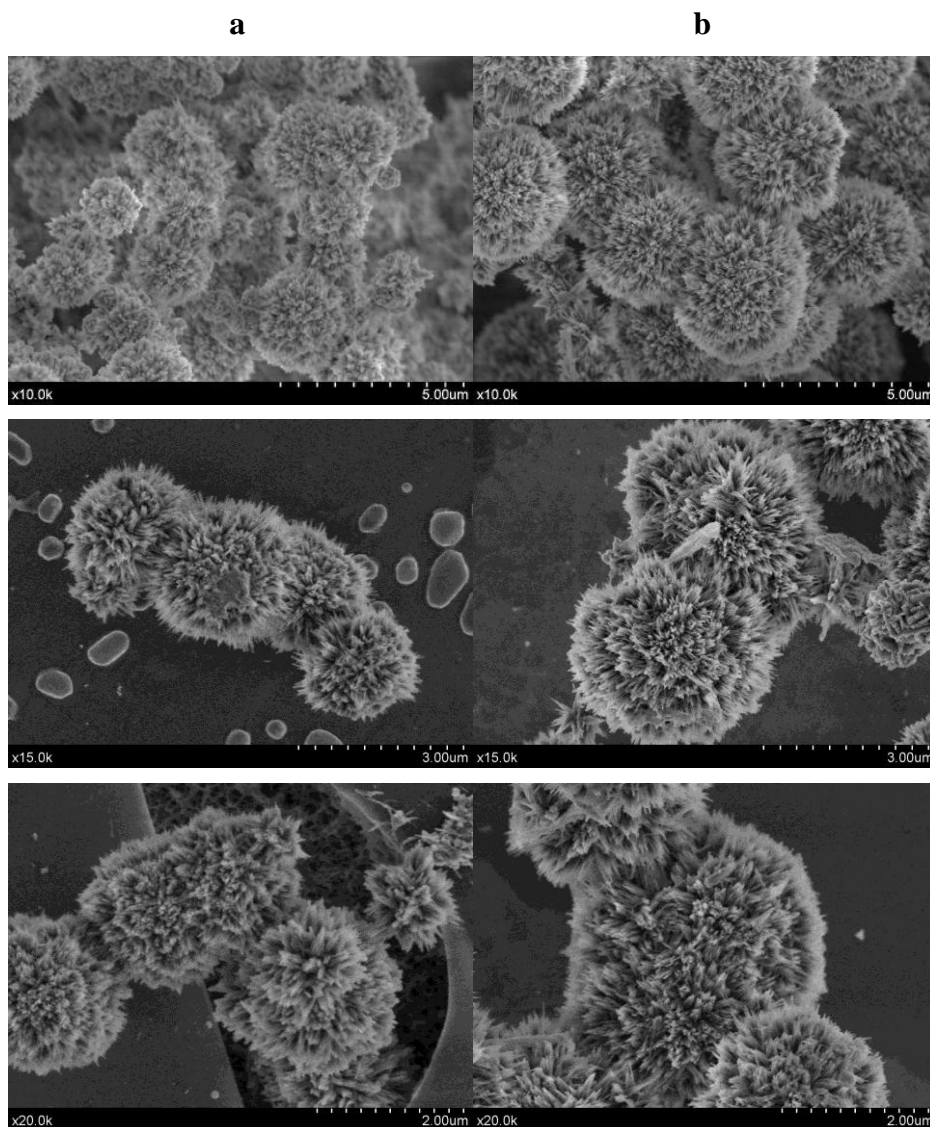


Figura 3-26. Micrografías SEM de las muestras ANZ8 (a) y ANZ16 (b).

Las micrografías obtenidas en los casos de las muestras ANZ8 y ANZ16 son muy similares entre sí. Se puede observar que ambas muestras están formadas por pequeñas partículas esféricas de tamaño medio que oscila en torno a las 2-3 micras de diámetro (figura 3-26a y 3-26b). La superficie de éstas se encuentra tapizada en su totalidad por

otra serie de partículas de aspecto acicular (figura 3-27) en una proyección radial hacia el exterior de las mismas, confiriéndoles a estas esferas un aspecto que recuerda a la flor del diente de león.

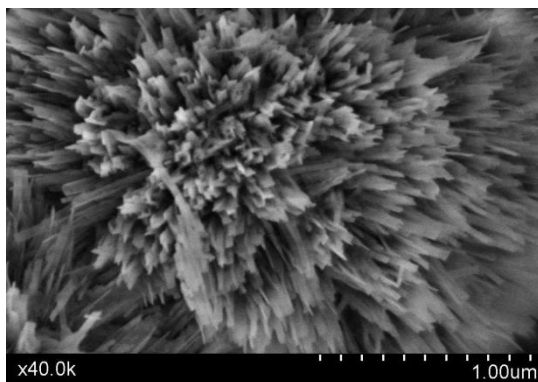


Figura 3-27. Micrografía SEM que muestra en detalle la superficie de las partículas esféricas (muestra ANZ16).

La fracción de la muestra ANZ8 sometida al proceso de extracción de nuevo presenta la misma morfología de esferas ya observada con anterioridad (figura 3-28). No obstante, a pesar de que dicha microestructura se puede tomar como representativa de la muestra por su uniformidad y homogeneidad, hay que reseñar que, aunque en una pequeñísima proporción, la aparición de nuevas microestructuras que antes no observábamos. De esta forma, nos encontramos con partículas esféricas de idéntico tamaño a las ya descritas pero que presentan una superficie de aspecto liso (figura 3-28a), también encontramos partículas de forma tabloide (figura 3-28b), así como de forma cúbica (figura 3-28c). Es altamente probable que algunas de estas nuevas microestructuras se correspondan con la fase theta-1 que ya fue detectada mediante difracción de rayos X y confirmada por SEM. No obstante dicha fase parece ser metaestable ya que desaparece con el tratamiento en temperatura en presencia del LI.

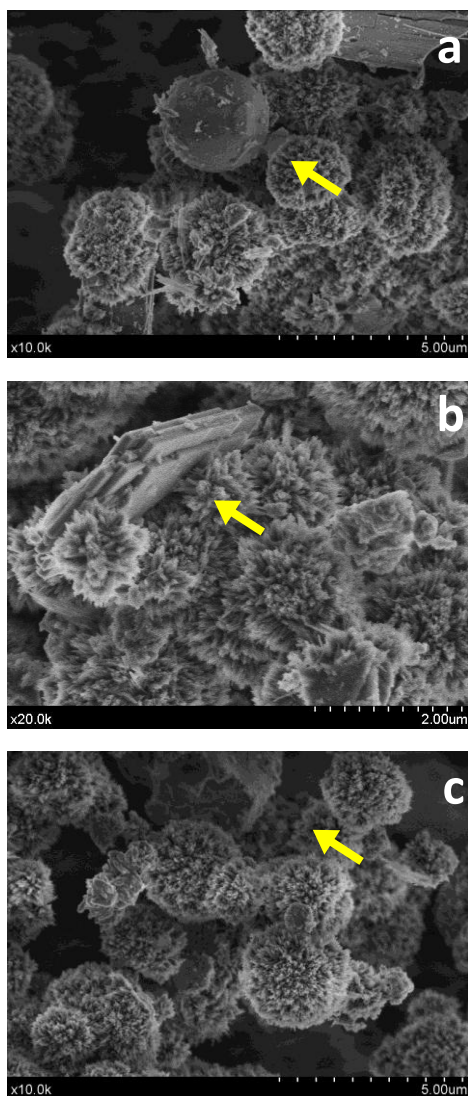


Figura 3-28. Micrografías SEM de la muestra ANZ8E.

Al igual que ocurría con los diagramas de difracción de rayos X, la morfología que presenta al microscopio electrónico la muestra ANZ12 difiere bastante de la presentada por las dos muestras anteriormente descritas. Nos encontramos en este caso con partículas de un tamaño muy superior, que oscila entre las 5 y 20 micras, con

forma irregular y que presentan todas ellas caras planas y aristas bien definidas (figura 3-29). Estas partículas aparecen independientes unas de otras pudiéndose detectar su presencia mediante un simple ensayo dactilométrico.

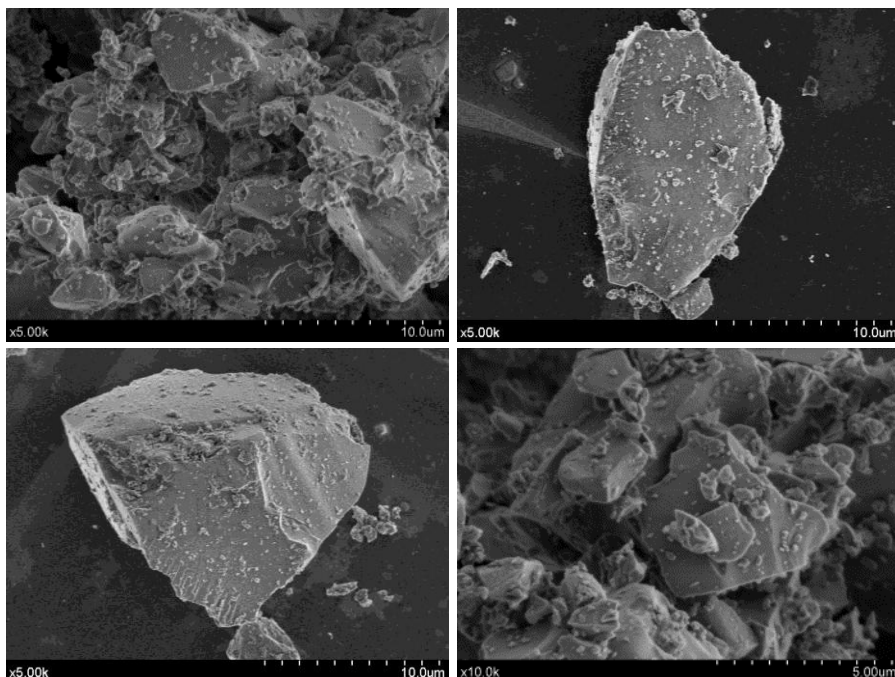


Figura 3-29. Micrografías MEB de la muestra ANZ12.

3.1.5. Análisis químico:

Los resultados de los análisis químicos correspondientes a las muestras ANZ8 (BEA) y ANZ16 (BEA) arrojan unos valores que difieren considerablemente de los obtenidos para la muestra ANZ13 pero que son muy similares entre sí, como ya sucediera con sus diagramas de difracción de rayos X y su aspecto morfológico. Así, las fórmulas químicas deducidas a partir de dichos análisis son $\text{Na}_1[\text{Al}_{4.2}\text{Si}_{59.8}\text{O}_{128}]$ y $\text{Na}_{0.9}[\text{Al}_{4.1}\text{Si}_{59.9}\text{O}_{128}]$ para las muestras ANZ8 y ANZ16 respectivamente. Los análisis termogravimétricos muestran que la relación LI/Composite es ahora cercano a 2,75, muy cercano a 3 que

sería el que se esperaría para las correspondientes especies neutras $\text{Na}_1\text{Bmim}_3[\text{Al}_{4,2}\text{Si}_{59,8}\text{O}_{128}]$ y $\text{Na}_{0,9}\text{Bmim}_{3,1}[\text{Al}_{4,1}\text{Si}_{59,9}\text{O}_{128}]$. Al contrario de lo que ocurría en la muestra ANZ13, donde la carga estaba compensada por los iones sodio, en estos dos compuestos el catión orgánico está directamente implicado en la compensación de carga.

Para la muestra ANZ12 (ANA) los análisis químicos nos indican que su composición se corresponde con la fórmula $\text{Na}_{15,3}[\text{Al}_{15,6}\text{Si}_{32,4}\text{O}_{96}]$ en la que el Na^+ se encuentra compensando la carga negativa del esqueleto de aluminosilicato.

3.1.6. Resonancia magnética nuclear:

De nuevo nos encontramos con similitudes en lo referente a las muestras ANZ8 y ANZ16. Los espectros de ^{13}C -RMN de estado sólido de dichas muestras no sólo muestran grandes similitudes entre sí, sino que a su vez presentan el mismo resultado que ya encontramos en la muestra ANZ13, como podemos apreciar en la figura 3-30a en la que es posible apreciar las mismas señales que ya atribuimos al catión 3-butil-1-metilimidazolio (tabla 3-8).

Debemos resaltar en este caso (muestras ANZ8 y ANZ16) la presencia de una señal adicional en el entorno de los 30 ppm, que no aparecía en el espectro correspondiente a la muestra ANZ13. Se atribuye al átomo de carbono del grupo metilo perteneciente al anión metanosulfonato C11 del LI (línea vertical discontinua de color rojo en la figura 3-30a). La muestra ANZ12 no presenta las señales que cabría esperar si el LI estuviera presente en la misma.

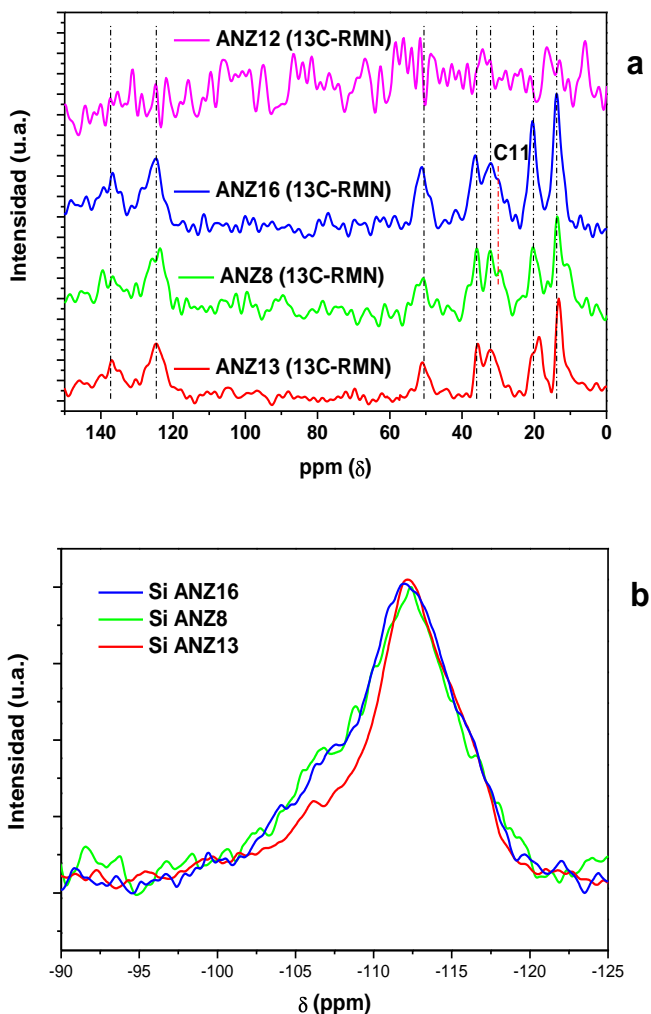


Figura 3-30. Espectros ^{13}C -RMN (a) y ^{29}Si -RMN (b) de las muestras ANZ8 (●), ANZ12 (●), ANZ13 (●) y ANZ16 (●).

Los espectros de ^{29}Si -RMN de las muestras ANZ8 y ANZ16 presentan un alto grado de similitud (figura 3-30b). Se puede observar que aparece la misma señal ancha y asimétrica que presenta un máximo a -112,2 ppm y se extiende hasta los -118 ppm y que aparecía en el espectro correspondiente de la muestra ANZ13 atribuible, como ya comentamos anteriormente, a los distintos entornos Q4(nAl) presentes

en la muestra. La principal diferencia que presentan ANZ8 y ANZ16 respecto de la muestra ANZ13 es una mayor proporción en éstas de los entornos Q4(1Al) que aparecen en el rango de los -106 ppm.

Con el objeto de poder compararlos, se presentan en la figura 3-31a los resultados obtenidos en los registros de los espectros de ^1H -RMN de las muestras ANZ8 y ANZ13, ANZ12 y ANZ16 en el rango espectral completo. En el caso de la muestra ANZ12 (tipo ANA) aparecen unas señales periódicas (54, 27, 3, -22, -48 ppm) que van decreciendo en intensidad para el caso de las estructuras tipo MFI y la BEA. Dicho comportamiento es típico de las interacciones fuertes H-H, sugiriendo en este caso una distancia entre hidrógenos mucho menor. Para las estructuras MFI y BEA dicha interacción es menor debida en parte al mayor tamaño de sus poros y canales.

Si nos atenemos a la región espectral comprendida entre 0 y 12 ppm podremos observar las señales atribuibles a los protones pertenecientes al LI (figura 3-31b), además de las señales de los protones pertenecientes a la molécula de agua presentes en la muestra (entre 4,5 y 5,5 ppm), cuya presencia puso ya en evidencia los análisis por espectroscopía de infrarrojos y los análisis térmicos.

Los valores de desplazamiento químico correspondientes a las señales de protón que encontramos en las muestras ANZ8 y ANZ16 (tabla 3-12) evidencian una gran similitud entre ambas. De nuevo la señal C2 se encuentra claramente desplazada a campo bajo indicando la existencia de algún tipo de interacción con la zeolita. Adicionalmente en estas dos muestras nos encontramos con un desplazamiento en las señales atribuibles a los carbonos C6, C7 (carbonos vecinos al anillo y

que están directamente unidos a sendos átomos de nitrógeno) a campo bajo y en la señal perteneciente al carbono C8 a campo alto.

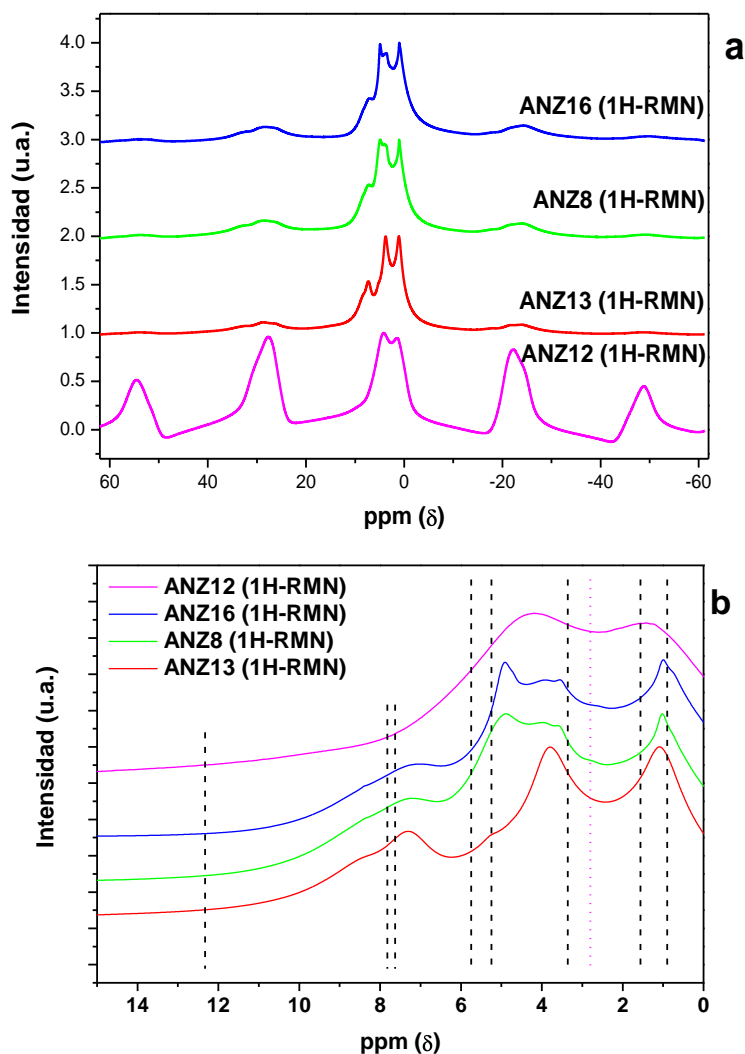


Figura 3-31. Espectros ^1H -RMN de las muestras ANZ8, ANZ12, ANZ13 y ANZ16.

Estos desplazamientos nos indican que los carbonos vecinos al anillo juegan un papel importante a la hora de coordinarse con la red aniónica de la zeolita, es decir, el catión orgánico se encuentra

interaccionando de una forma diferente con el nuevo esqueleto zeolítico (tipo BEA) a la que lo hacía en la muestra ANZ13 (tipo MFI).

Tabla 3-12. Desplazamientos químicos (δ (ppm) y asignación de las señales de ^1H -RMN para las muestras ANZ8, ANZ16 y $[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{SO}_3$.

| | $[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{SO}_3$ | ANZ8 | ANZ16 |
|--------------|---------------------------------------|---------------|---------------|
| C2 | 12 | 8.37 | 8.38 |
| C4-C5 | 7.3 y 7.5 | 7.19 | 7.19 |
| C6 | 5.42 | 4.93 | 4.92 |
| C7 | 4.94 | 3.95 | 3.90 |
| C8 | 1.8 | 3.54 | 3.55 |
| C9 | 1.3 | 1.02 | 0.99 |
| C10 | 0.9 | 0.69 (hombro) | 0.73 (hombro) |
| C11 | 2.8 | 2.72 | 2.71 |

En el espectro ^1H -RMN de la muestra ANZ12 tan sólo es posible observar la señal del agua y otra señal a 1,35 ppm, ambas muy anchas y que presentan un fondo muy elevado, impidiendo distinguir cualquier otro tipo señal que nos pudiera indicar la presencia de algún tipo de protón en la muestra.

Se ha reportado en la literatura, la utilización del catión tetraetilamonio como agente director de estructuras con el objetivo de obtener estructuras zeolíticas de distinto tipo, pero en todo momento actuando sobre los diferentes parámetros de síntesis tales como la modificación en la composición del gel precursor, la modificación de la temperatura del tratamiento hidrotermal o los precursores de Si (Lok *et al.* 1983). Es evidente, que la obtención de diferentes estructuras, partiendo de un catión en particular, está determinada por el ambiente químico específico, lo que podría afectar a los mecanismos de nucleación y agregación.

La naturaleza de los distintos reactivos utilizados en la síntesis, así como sus proporciones relativas, tienen un efecto significativo en las propiedades fisicoquímicas y estructurales del gel precursor, y por ende de las zeolitas obtenidas (Aiello et al. 1991).

3.2. ¿Es el etanol el responsable?:

El uso del TEOS como fuente de silicio, al contrario de los demás fuentes, da como resultado una liberación al medio de moléculas de etanol, como consecuencia de la hidrólisis que tiene lugar y que ya fue comentada con anterioridad. Este hecho introduce una gran modificación en el seno del gel de síntesis. Diversos son los trabajos en los que se estudia el efecto que tiene el etanol en la mezcla de reacción.

Así, ha sido descrito en literatura que los líquidos iónicos desencadenan un efecto de desplazamiento salino, mediante el cual se destruye el azeótropo en las mezclas binarias EtOH-H₂O (Calvar *et al.* 2009; Wang *et al.* 2007). Además, las moléculas de etanol son capaces de romper los complejos del tipo catión-agua-anión presentes en el medio. Por otro lado, las moléculas de etanol interaccionan preferentemente con los enlaces C-H presentes en el anillo de imidazolio vía puente de hidrógeno. Parece ser que dichas moléculas de etanol tienden a posicionarse en los intersticios existentes en la “red” LI-H₂O (Froba *et al.* 2010), favoreciendo de este modo un empaquetamiento más compacto de las micelas para el sistema ternario EtOH-H₂O-LI, que para el sistema binario H₂O-LI. Todo lo expuesto anteriormente explica el hecho de que obtengamos estructuras zeolíticas distintas, cuando se utilizan diferentes fuentes de silicio.

La principal diferencia que existe entre los dos tipos de estructuras obtenidas (MFI y BEA) radica en el tamaño del canal

presente en cada una de ellas, con anillos de 10 miembros para el caso de la MFI y de 12 miembros para el caso de la BEA. Puesto que todos y cada uno de los parámetros de síntesis son los mismos a excepción de la fuente de silicio, cabe pensar que la obtención de estructuras diferentes tiene su origen en las diferentes configuraciones de las micelas en cada uno de los casos, produciéndose una reducción del tamaño de la organización supramolecular cuando las moléculas de etanol están presentes en el medio, actuando el LI como un nuevo tipo de agente director de estructura distinto en cada uno de los casos.

Con objeto de justificar dicha afirmación, se llevaron a cabo una serie de síntesis en las que se utilizaron como fuente de silicio el Aerosil® y el LUDOX®, respetando en todos los casos las proporciones de todos y cada uno de los distintos reactivos, pero añadiendo a la mezcla de reacción la cantidad exacta de etanol que se liberaría al medio si se hubiera utilizado TEOS, es decir, se adicionaron 4 moles de etanol por mol de silicio utilizado.

Con el mismo objetivo se han realizado una serie de cálculos teóricos y simulaciones cuyos resultados serán expuestos en el capítulo IV de la presente memoria. A continuación se muestran los resultados obtenidos en dos de estas síntesis y que serán denotadas con los nombres que aparecen en la tabla 3-13.

Tabla 3-12. Síntesis en presencia de etanol.

| | |
|-------|-----------------------|
| ANZ30 | Aerosil® + EtOH (1:4) |
| ANZ51 | LUDOX® + EtOH (1:4) |

3.2.1. Síntesis de la muestra ANZ30:

En esta síntesis se utilizó como fuente de silicio el Aerosil® y se adicionó la cantidad de etanol absoluto a fin de obtener la relación molar Si:EtOH de 1:4. Tras llevar a cabo cada una de las etapas de síntesis anteriormente descritas, se obtuvo una muestra sólida de color blanco, de forma cilíndrica (3,5 cm de diámetro y 0,5 cm) y con cierta consistencia.

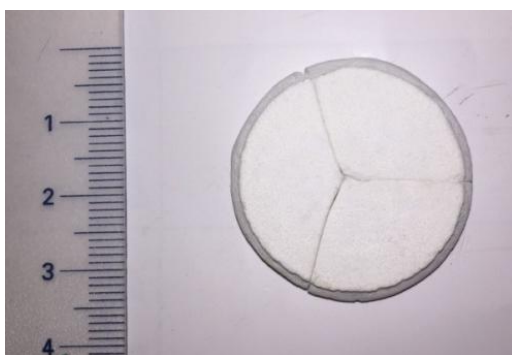


Figura 3-32. Monolito obtenido en la síntesis ANZ30

He aquí la primera diferencia que nos encontramos respecto de la muestra ANZ8: las propiedades físicas y macroscópicas de la misma. Mientras que la muestra ANZ8 se obtenía en forma de sólido pulverulento y muy homogéneo sin que presentase éste ningún tipo de conglomerado o partícula que se pudiera diferenciar a simple vista, la apariencia de la muestra ANZ30 se asemeja a la que ya presentaba la muestra ANZ13, es decir, en forma de monolito.

Pero las diferencias van más allá de sus propiedades macroscópicas. Si se observa el diagrama de difracción de la muestra

(figura 3-32) se pueden apreciar diferentes fases cristalinas, ninguna de ellas atribuibles a la zeolita tipo BEA.

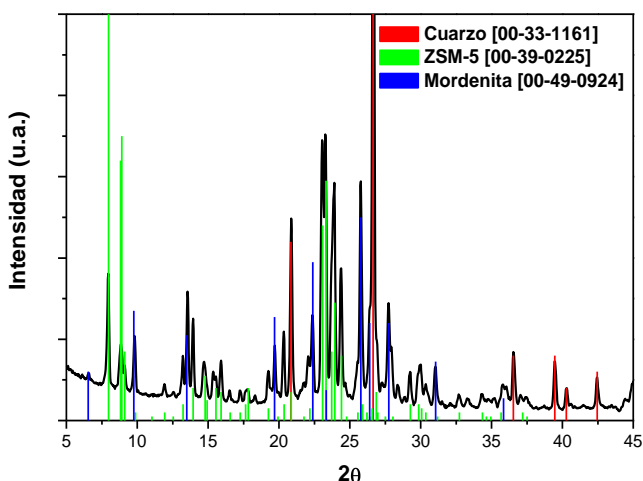


Figura 3-32. Diagrama de difracción correspondiente a la muestra ANZ30

Un estudio más pormenorizado de las difracciones que aparecen en dicho diagrama nos lleva a concluir que en la presente muestra coexisten tres fases, dos de ellas zeolíticas y una tercera fase de cuarzo (PDF 33-1161). En lo referente las fases zeolíticas se tratan de la ZSM-5 (PDF 39-225) y de la mordenita (PDF-49-224), un silicoaluminato sódico de fórmula $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{13.3}\text{O}_{29.6+x}$.

3.2.2. Muestra ANZ51:

En esta síntesis se utilizó como fuente de silicio el LUDOX® y se procedió de manera idéntica que la descrita para la muestra ANZ30. De nuevo, el aspecto del sólido obtenido fue diferente al de su homólogo (ANZ16). En lugar de obtener un sólido pulverulento de tamaño de grano muy fino, el resultado fue un monolito de cierta consistencia.

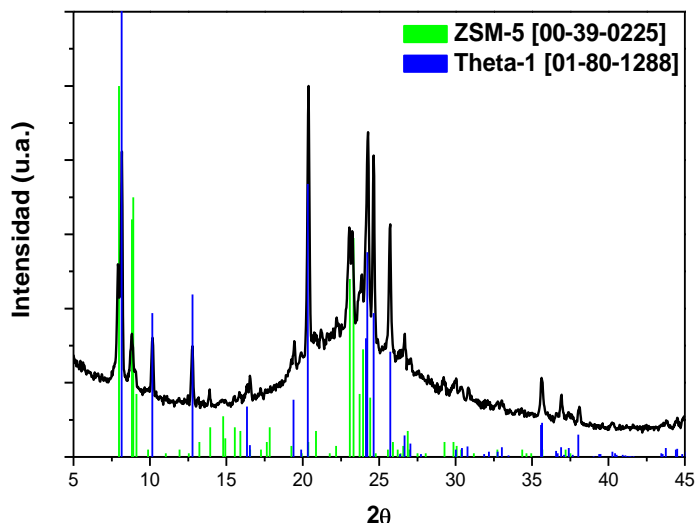


Figura 3-33. Diagrama de difracción correspondiente a la muestra ANZ51.

El diagrama de difracción de rayos X correspondiente pone de manifiesto la presencia de una mayor proporción de fase amorfa respecto a sus homólogas, además de las difracciones atribuibles a las zeolitas ZSM-5 (PDF 39-225) y Theta-1 (PDF 01-080-1288), de fórmula SiO_2 .

Los resultados que han sido expuestos en este apartado resultan concluyentes y no hacen más que confirmar la hipótesis planteada (el etanol modifica la configuración micelar del LI). Sin embargo, muchas son las diferencias entre las muestras ANZ13, ANZ30 y ANZ51. A pesar de que la composiciones molares de partida en los tres casos son idénticas, hay que tener en cuenta que mientras que en la síntesis correspondiente a la muestra ANZ13, el etanol se va liberando al medio de forma progresiva, a medida que se va produciendo la hidrólisis y condensación del TEOS; en las síntesis de las muestras ANZ30 y ANZ51, el etanol se adiciona en la etapa previa de la síntesis, anterior a

la adición del LI. Es por ello, que el entorno químico que el LI se encuentra es notablemente diferente en ambos casos. De este modo, la organización supramolecular del mismo difiere notablemente y por ende las propiedades que presenta como agente director de estructura; lo que se traduce en la obtención de distintas estructuras.

Aceptando que las velocidades de cristalización en cada uno de los casos estudiados (en ausencia y en presencia de etanol) son distintas, la presencia de etanol en las etapas previas de la síntesis origina un aumento adicional en la presión de vapor de la mezcla en el tratamiento hidrotermal. Lo que justifica que en la síntesis de las muestras ANZ8 y ANZ16 se obtengan sólidos pulverulentos y en las correspondientes a las muestras ANZ13, ANZ30 y ANZ51 se obtengan muestras compactadas en mayor o menor medida.

Cuando utilizamos el metasilicato de sodio como fuente de silicio, obteníamos como resultado de la síntesis la analcima. En este caso, la relación molar Si/Na disminuye considerablemente. Se ha reportado en la literatura la influencia que tienen los cationes alcalinos en la estructura de los oligómeros de silicato disueltos, así como en la velocidad de condensación de la sílice (Harvey 1989). Además, el tipo de zeolita obtenida está fuertemente influenciado por la naturaleza de dicho catión, encontrándose que para el Na^+ se favorece la cristalización de la estructura tipo analcima entre otras. Esto se debe a que dicho catión da lugar a la formación de subunidades estructurales en el seno del mismo gel precursor (Aiello, *et al.* 1991). Por otro lado, la alta concentración de iones Na^+ da lugar a un posible efecto de desplazamiento salino, mediante el cual se produce una competencia por las moléculas de agua entre estos últimos y el catión de imidazolio. Dicha competencia será siempre favorable para los iones inorgánicos

ya que poseen una mayor afinidad por las moléculas de agua (Trindade *et al.* 2007). Se promueve de esta forma una migración de las moléculas de agua desde los cationes orgánicos hacia el Na^+ , disminuyendo por tanto el tamaño de la organización supramolecular del LI.

Adicionalmente, en la síntesis de analcima la baja relación Si/Na influye también en los procesos de disolución-cristalización de la zeolita obtenida, resultando en una organización particular de los componentes del gel de partida en una estructura rica en sodio y pobre en silicio. Tomando en consideración las afirmaciones anteriores, un menor tamaño de micela conduciría a la formación de una estructura zeolítica con tamaños de poros y de anillos aún menores, como así tiene lugar experimentalmente al obtener la analcima, una estructura zeolítica con anillos de 8 miembros.

A modo de resumen, en la tabla 3-13 se enumeran las síntesis llevadas a cabo con las distintas fuentes de silicio empleadas y las fases cristalográficas obtenidas en cada una de ellas.

Tabla 3-13. Fases obtenidas en función de la fuente de silicio.

| Fuente de Si | Fases |
|-----------------------|----------------|
| Metasilicato de sodio | ANA |
| TEOS | MFI |
| LUDOX ® | BEA |
| Aerosil ® | BEA |
| LUDOX ® + EtOH | MFI + TON |
| Aerosil ® + EtOH | MFI + MOR + Qz |

4. INFLUENCIA DEL LÍQUIDO IÓNICO:

Procedemos a describir los resultados obtenidos en una serie de síntesis en las que la variable a estudiar fue el LI. En la tabla 3-14 se enumeran los distintos experimentos llevados a cabo con cada una de las fuentes de silicio en función del agente director de estructura utilizado.

Tabla 3-14. Síntesis que se han llevado a cabo variando el agente director de estructura (*ADE) con las distintas fuentes de silicio

| ADE* | Fuente de silicio | | |
|---------------------------------------|-------------------|----------|--------|
| | TEOS | Aerosil® | Ludox® |
| Sin LI | ANZ0 | ANZ20 | ANZ56 |
| 1-Metil-Imidazol | ANZ33 | -- | -- |
| [Bmim]CH ₃ SO ₃ | ANZ13 | ANZ8 | ANZ16 |
| [Bmim]Cl | ANZ24 | ANZ25 | ANZ57 |
| [Bmim]BF ₄ | ANZ19 | -- | ANZ58 |
| [Bmim]PF ₆ | ANZ23 | -- | ANZ59 |
| [Emim]CH ₃ SO ₃ | ANZ54 | -- | ANZ55 |
| [Hexmim]Cl | ANZ52 | -- | ANZ53 |

En primer lugar, se pretende estudiar la influencia que tiene la presencia del agente director de estructura en el material obtenido. A continuación se procede a la introducción de diversos agentes directores de estructura para intentar dilucidar el papel que juega la naturaleza de los mismos en los procesos de formación de la zeolita.

Como se comentó en el capítulo anterior, el conjunto de líquidos iónicos seleccionados en este trabajo de investigación pretende determinar la influencia que tiene la naturaleza del anión en el proceso de síntesis. Se utilizaron para tal fin los aniones cloruro, metanosulfonato, hexafluorofosfato y tetrafluoroborato, manteniendo en todo momento el catión 1-butil, 3-metil imidazolio.

Seguidamente, se modifica la naturaleza del catión orgánico, más concretamente la longitud de una de las cadenas alifáticas sustituyentes del anillo de imidazolio. Se utilizaron para tal fin cadenas etilo ([Emim]), y hexilo (Hexmim) en sustitución de butilo ([Bmim]) como hasta ahora.

Con objeto de facilitar la comprensión de los numerosos procesos de síntesis efectuados, así como de las distintas variables a tener en cuenta en cada caso en particular, analizaremos los resultados obtenidos en varios apartados, cada uno de los cuales hará referencia a una única fuente de silicio y en los que la variable a estudiar será el agente director de estructura (ADE).

4.1. TEOS como fuente de silicio:

En estas síntesis se utilizaron como fuente de silicio el TEOS modificándose en cada una de ellas la naturaleza del ADE. En primer lugar hay que resaltar que en ausencia total de LI el material obtenido (ANZ0) presentaba una cierta consistencia (monolito), recubierta en su superficie de una zona formada por un sólido pulverulento.

Tanto en la zona consistente como en la pulverulenta el resultado fue de nuevo la misma estructura zeolítica que la obtenida en presencia del [Bmim]CH₃SO₃ (ZSM-5), si bien, no como fase única. Como se observa en el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la muestra ANZ0 (figura 3-34), adicionalmente a las difracciones correspondientes a la fase zeolítica ZSM-5 se observan las difracciones del cuarzo (PDF 00-33-1161) y la cristobalita (PDF 01-077-1316 y PDF 01-076-0941).

En los tres casos se trata de diferentes fases cristalinas de un mismo compuesto: el óxido de silicio. También es interesante resaltar

la presencia de una cierta proporción de fase amorfa, como así lo atestigua el fondo de dicho diagrama.

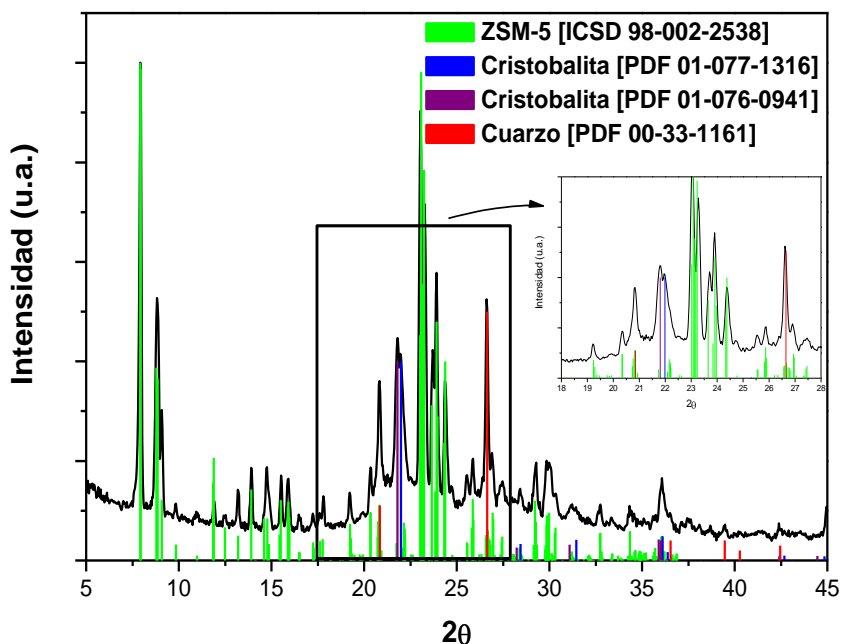


Figura 3-34. Diagrama de difracción de la muestra ANZ0.

El análisis termogravimétrico de la muestra indica que la pérdida total de peso 1000 °C ronda el 12% (figura 3-35a), muy próximo al valor que presenta la muestra ANZ13 (figura 3-8a). No obstante, si se observa el comportamiento de ambas muestras, dicha similitud desaparece. Mientras que para la muestra ANZ0 la mayor pérdida de peso ocurre en el entorno de los 100 °C (pérdida de agua) y se detiene en los 500 °C, para la muestra ANZ13 se presentan un mayor número de procesos de pérdida (como ya se explicó en detalle en apartados anteriores).

Si observamos el análisis térmico diferencial de ambas muestras (figura 3-35) comprobamos que mientras la muestra ANZ0 tan sólo

presenta un ENDO correspondiente a la pérdida de agua, la muestra ANZ13 presenta además varias señales EXO (eliminación del LI).

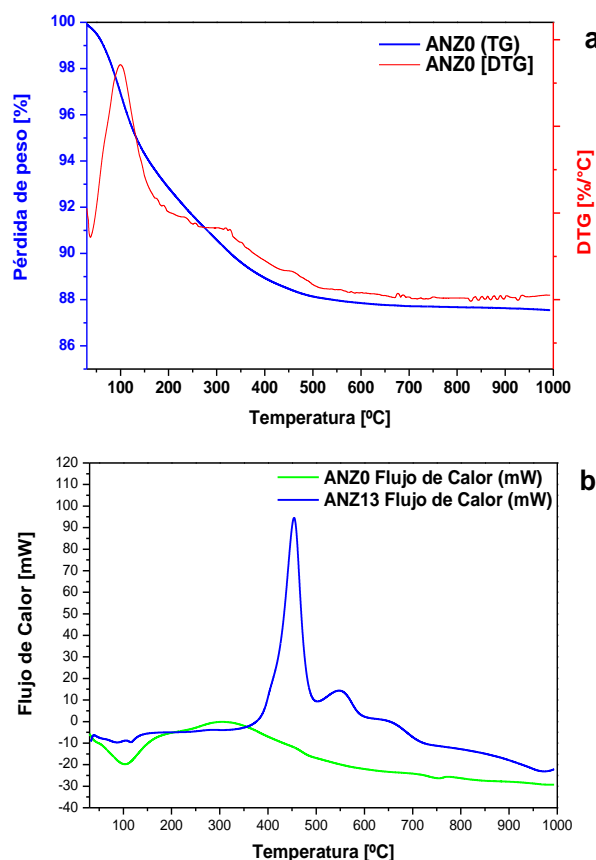


Figura 3-35. Análisis termogravimétrico (a) y análisis térmico diferencial (b) de la muestra ANZ0. Comparativa con la muestra ANZ13.

Existen diversos trabajos en los que se evidencian la formación de la estructura de tipo MFI sin la presencia de cationes orgánicos como el tetrapropilamonio (TPA) en el medio de reacción, es decir sin ayuda de ningún tipo de ADE (Narayanan *et al.* 1995; Shiralkar y Clearfield 1989). Como se comentó anteriormente, al catión Na^+ se le atribuye un papel similar al que juegan las plantillas orgánicas,

actuando como ADE (Cheng *et al.* 2008). Sin embargo, los materiales resultantes presentan baja cristalinidad y resistencia al tratamiento térmico. Tal afirmación se pone de manifiesto si tomamos en consideración el comportamiento de la muestra ANZ0 cuando la sometemos a un calentamiento controlado.

En la figura 3-36, se presentan los resultados correspondientes al estudio de termodifracción llevado a cabo sobre la muestra ANZ0. En ésta se aprecia claramente un colapso completo de la estructura zeolítica en el entorno de los 500°C.

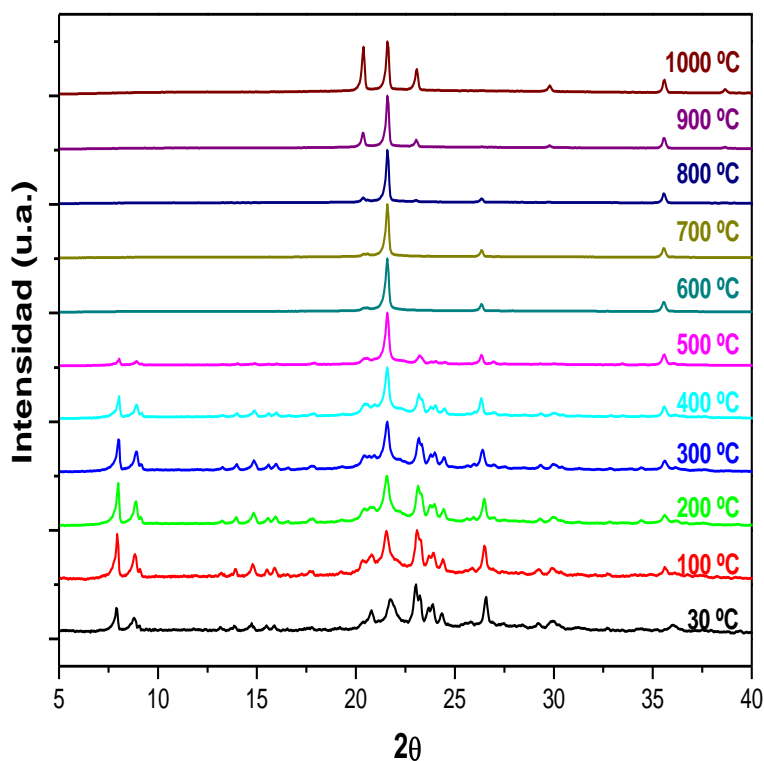


Figura 3-36. Resultados del estudio de termodifracción de la muestra ANZ0.

Es a partir de entonces cuando comienzan a aparecer diferentes fases de óxido de silicio. Así, en el rango 500 – 800 °C (figura 3-37a)

se encuentran β -cristobalita (PDF 01-089-3435) y una fase de cuarzo de alta temperatura (PDF 01-074-0764). A partir de los 800 °C el cuarzo desaparece, dejando paso a la aparición de una única fase en la muestra: la tridimita (PDF 01-073-0335), acompañada en todo momento de cierta proporción de amorfo (figura 3-37b).

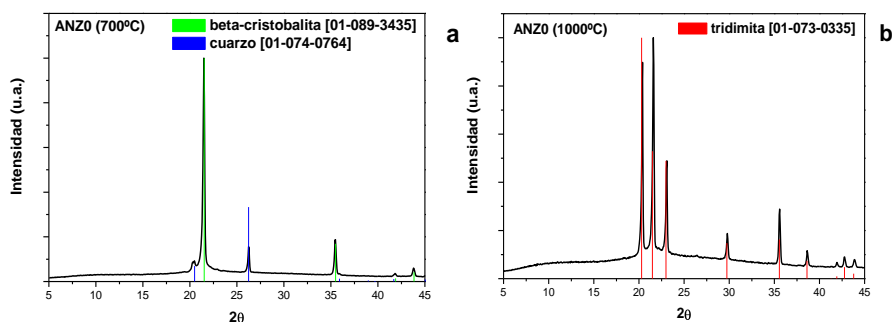


Figura 3-37. Diagramas de difracción correspondientes a la muestra ANZ0 a distintas temperaturas.

Una comparativa de los espectros de infrarrojos de las muestras ANZ13 y ANZ0 revela un alto grado de similitud entre ambas muestras si nos atenemos a la región espectral comprendida entre 400-1400 cm^{-1} (figura 3-38a), tal y como era de esperar en vista de los resultados de difracción de rayos X. Las diferencias surgen cuando nos centramos en la región espectral comprendida entre los 2800-3800 cm^{-1} (figura 3-38b). En esta zona tan sólo aparecen las señales características de OH con ausencia total de señales atribuibles a las vibraciones C-H características de las especie orgánicas.

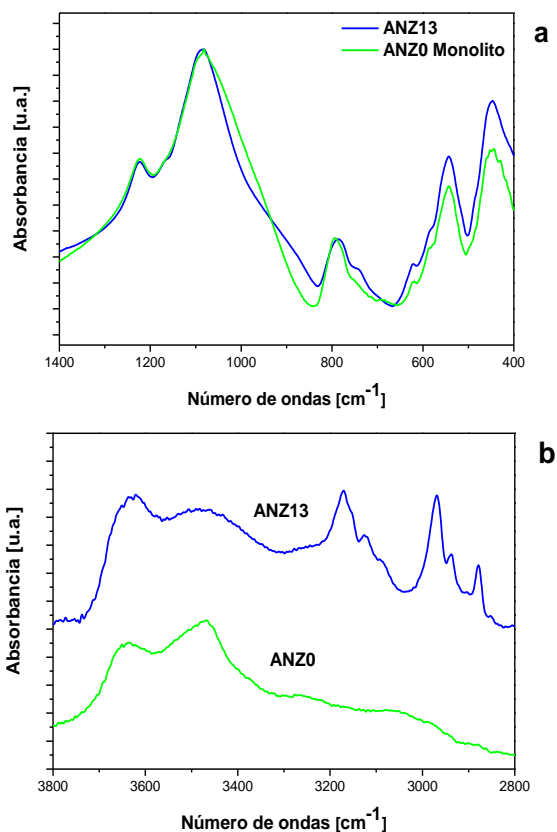


Figura 3-38. Espectros de infrarrojos de las muestras ANZ0 (verde) y ANZ13 (azul) en distintos intervalos espectrales.

El estudio por microscopía electrónica de barrido revela la existencia de partículas prismáticas, al igual que ocurría con la muestra ANZ13, si bien, presenta diferencias según la zona analizada. Mientras que en el interior de la pieza sólida (monolito) se observan zonas continuas y agrietadas con numerosas estructuras prismáticas (figura 3-39a), en la zona superficial dichos prismas aparecen “libres” e independientes, acompañados esta vez de un material de aspecto pulverulento y fibroso (figura 3-39b). La ausencia del agente director da lugar a la obtención de diferentes fases al no existir plantilla alguna

que favorezca o propicie la formación de la estructura zeolítica. Además, la formación de fases ricas en Si (cuarzo y ópalo) en determinadas zonas del reactor, en detrimento de la fase zeolítica, da lugar de manera inherente a la aparición de gradientes en la concentración de aluminio, modificándose así la relación Si/Al y por ende, las condiciones ideales de síntesis que si teníamos en el caso de la muestra ANZ13.

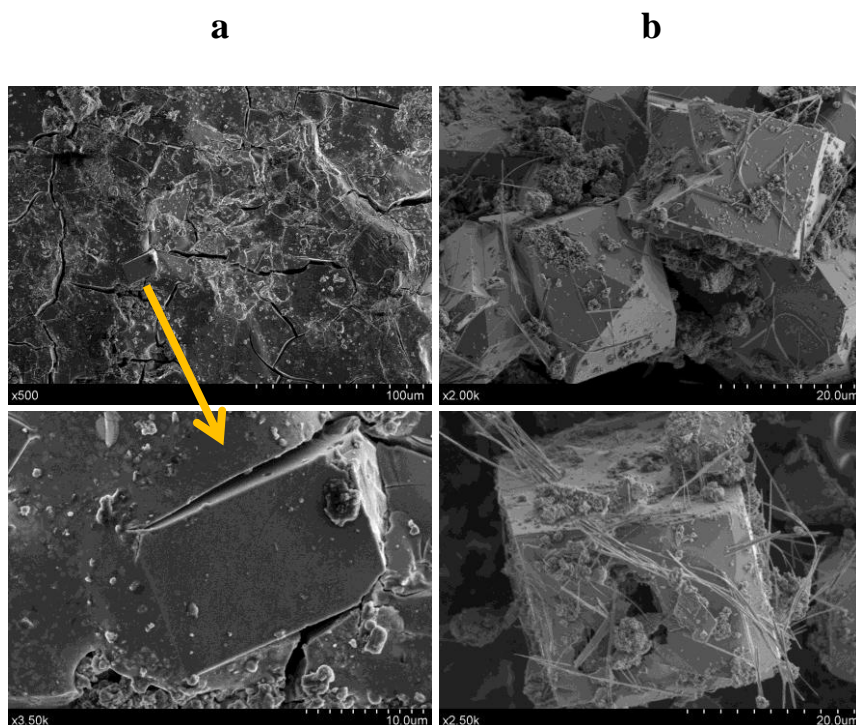


Figura 3-39. Micrografías SEM de la muestra ANZ0.

El siguiente estadio del presente estudio consiste en la adición al medio de reacción de 1-metilimidazol en una relación molar idéntica a la utilizada en la síntesis de la muestra ANZ13 con el LI ($\text{LI/Si}=0,135$). Se obtiene de nuevo un monolito (muestra ANZ33) cuyo diagrama de difracción de rayos X revela la presencia de cuarzo (PDF 00-33-1161),

ZSM-5 (PDF 00-44-0006) y α -ópalo (PDF 00-38-0448) en unas proporciones que difieren notablemente a las obtenidas en el caso anterior. Como se aprecia en la figura 3-40, la proporción de cuarzo es ahora superior a la zeolita, siendo esta última la fase minoritaria. Parece ser que la adición del 1-metilimidazol tiene una influencia directa tan sólo en la velocidad de hidrólisis de la fuente de silicio observándose que no ejerce una función de agente director de estructura propiamente dicho.

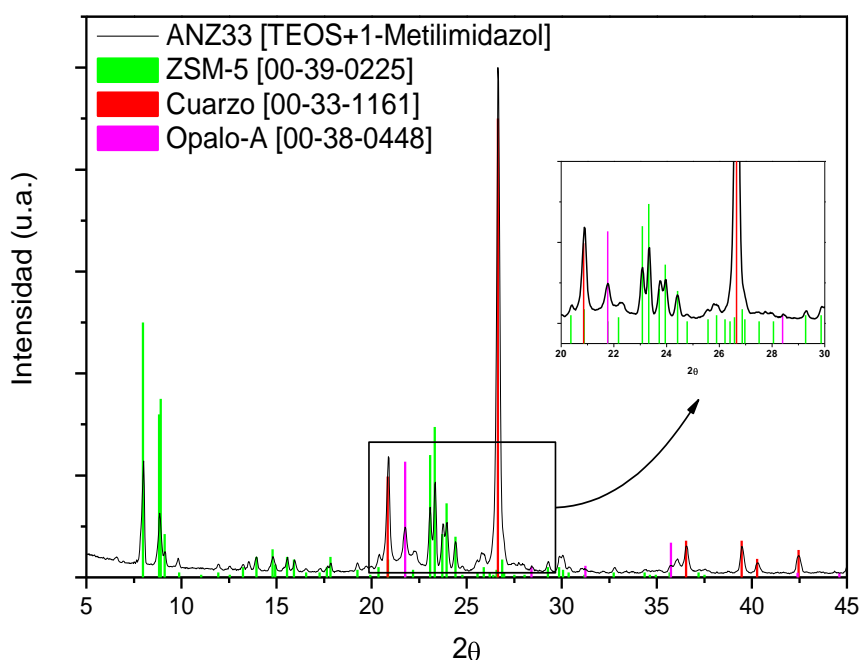


Figura 3-40. Diagrama de difracción de la muestra ANZ33.

El estudio por microscopía electrónica de barrido revela la presencia de partículas con una morfología prismática que recuerda a aquellas que se habían observado en la muestra ANZ13 atribuibles a la fase zeolítica (figura 3-41a). Éstas se encuentran rodeadas en este caso de una mayor cantidad de zonas con una microestructura visiblemente diferente (figura 3-41b).

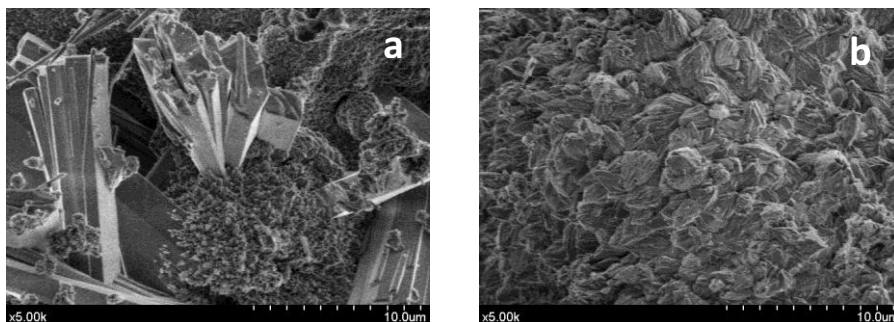


Figura 3-41. Micrografías SEM en la que se muestran las distintas microestructuras que presentan diferentes zonas de la muestra ANZ33.

La propia molécula de imidazol tiene en su estructura dos átomos de nitrógeno hidrófilos (1) y (3) (figura 3-42) que podrían verse implicados en interacciones específicas con los átomos de N de moléculas de imidazol vecinas así como con moléculas del disolvente. Dichas interacciones se ponen de manifiesto en un cambio en la estructura interna de la solución.

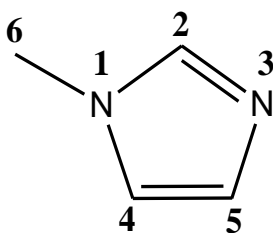


Figura 3-42. Molécula de 1-metilimidazol.

Dicho cambio molecular depende de la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas de imidazol y entre el imidazol y otras especies presentes. También se podrían esperar interacciones del tipo π - π (Domańska y Marciniak 2005; Guo *et al.*).

Adicionalmente, la presencia de esta especie favorece el proceso de hidrólisis del TEOS en virtud de dichas interacciones con las

moléculas de etanol originadas. Esto da lugar a la formación en el medio reacción de un gran número de grupos silanoles en un corto período de tiempo inhibiendo la formación de las unidades estructurales propicias que han de dar lugar a la obtención de las estructuras zeolíticas correspondientes. Esta afirmación queda corroborada con la simple observación de la mezcla de reacción que presenta la aparición de turbidez y aspecto lechoso desde el mismo momento en el que se comienza la adición del TEOS.

4.1.1. Influencia de la naturaleza del anión del LI:

La sustitución del anión metanosulfonato por cloruro (muestra ANZ24) en el proceso de síntesis no tiene consecuencia alguna en lo que al tipo de material zeolítico obtenido se refiere. No es de extrañar dicho resultado ya que se en bibliografía se han reportado, al menos, 22 moléculas orgánicas diferentes que se pueden utilizar como agentes directores de estructura para la síntesis de la zeolita ZSM-5 (Davis y Lobo 1992).

El comportamiento de los aniones en disolución depende generalmente de su tamaño y de la orientación relativa de estos respecto a los anillos de imidazolio. Puesto que los aniones metanosulfonato (CH_3SO_3^-) y cloruro (Cl^-) poseen tamaños similares y la misma orientación planar con respecto a la superficie (Santos y Baldelli 2007) se infiere que el comportamiento de ambos no ha de ser muy diferente en la mezcla de reacción, actuando por lo tanto como agentes directores de estructura idénticos.

Dicha aseveración queda corroborada al comparar los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras ANZ13 y ANZ24 (figura 3-43). Desde el punto de vista cristalográfico no es

posible apreciar diferencias entre ambos. Se concluye una vez más, que la fase obtenida es la zeolita ZSM-5.

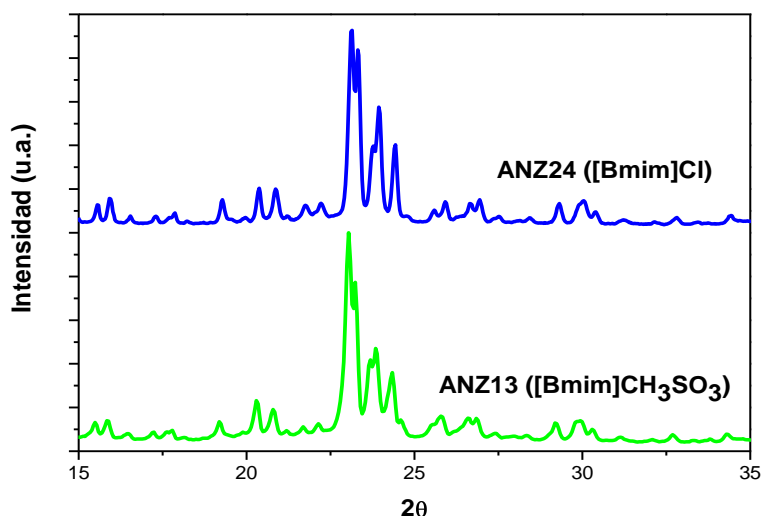


Figura 3-43. Comparación de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras ANZ13 (●) y ANZ24 (●).

Por otra parte, el cálculo de los parámetros de celdilla por el método Le Bail da unos resultados muy similares a los obtenidos para la muestra ANZ13, como así lo reflejan los datos de la tabla 3-14 y la figura 3-44.

Tabla 3-14. parámetros de red obtenidos del ajuste del diagrama de difracción de las muestras ANZ24 y ANZ13.

| | ANZ24 (Cl ⁻) | ANZ13 (CH ₃ SO ₃ ⁻) | Δ |
|--------------|--------------------------|---|----------|
| a (Å) | 20,207(2) | 20,135(3) | 0,072 |
| b (Å) | 19,948(1) | 19,920(3) | 0,028 |
| c(Å) | 13,439(1) | 13,415(2) | 0.024 |

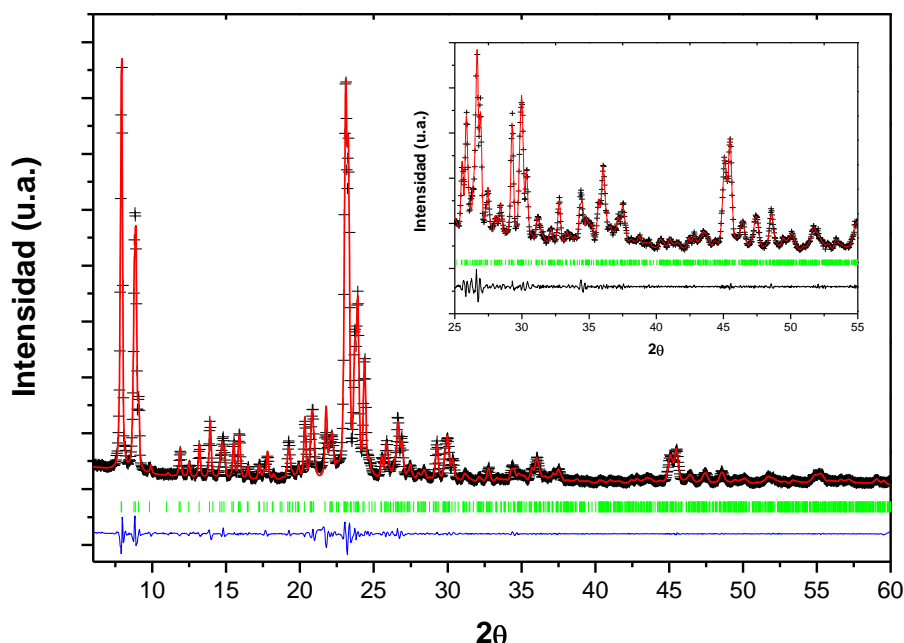


Figura 3-44. Diagrama de difracción R-X de la muestra ANZ24 (+) junto con el resultado del ajuste (línea roja), la diferencia (línea azul) y difracciones esperadas (marcas de color verde).

Un estudio más exhaustivo de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido de la muestra ANZ24, pone de manifiesto una serie de diferencias que se exponen a continuación.

En primer lugar, las unidades prismáticas que en la muestra ANZ13 aparecían en un alto porcentaje de forma independiente unas de otras (figura 3-11), en la muestra ANZ24, ya no es posible encontrarlas individualizadas, sino que se disponen agrupadas entre sí, configurando todas ellas una serie de partículas de mayor tamaño que en su conjunto presentan contornos esféricos (figura 3-45).

Este tipo de agregados microesféricos que están formados por cristales de zeolita que presentan unos bordes de grano bastante bien

definidos está en concordancia con los obtenidos para esta misma zeolita por parte de otros investigadores (Chen *et al.* 2010; Mignoni, *et al.* 2010). Parece ser que en el intento de obtener la zeolita, se ha engendrado un doble efecto plantilla: un efecto plantilla primario que conduce a la formación de la propia fase zeolítica tipo MFI mediante la generación de estructuras pentasil, y un efecto plantilla secundario responsable de formación de las microesferas. Este último efecto puede ser atribuido a la formación de micelas por parte del mismo líquido iónico.

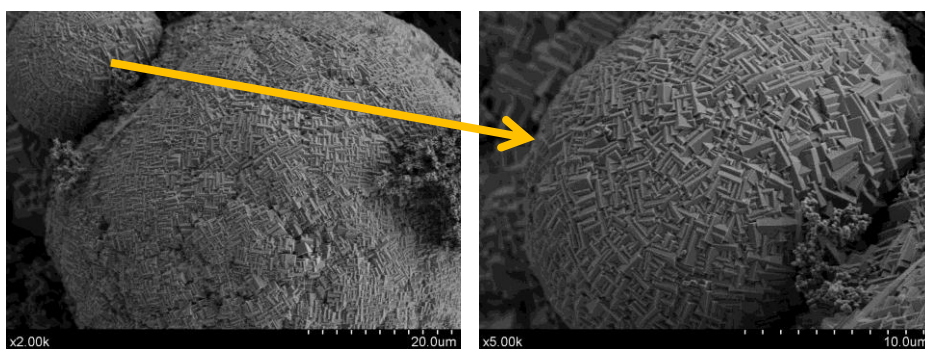


Figura 3-45. Micrografías SEM de la muestra ANZ24.

Un estudio pormenorizado de la muestra ANZ24 mediante microscopía de barrido, nos ha permitido obtener numerosas evidencias de la subestructura interna que encierra estas partículas y por ende, el posible mecanismo que lleva a la formación de las mismas. En la figura 3-46 se observan diferentes microfotografías SEM correspondientes a diferentes zonas de la muestra ANZ24 que muestran distintas microesferas incompletas que, bien por una formación defectuosa de las mismas, bien por fracturas cuyo origen no entran dentro de nuestro

objetivo determinar, nos permiten apreciar la estructura que encierran en su interior.

En la zona interna de las mismas es posible diferenciar la formación de cristales masivos de gran tamaño y en alguno de los casos con aristas bien definidas pero de forma irregular. De forma abrupta, el crecimiento de dichos cristales se ve interrumpido, dando lugar al crecimiento de un nuevo tipo de cristales con una morfología columnar cuyo patrón de crecimiento sigue una dirección radial hacia la superficie.

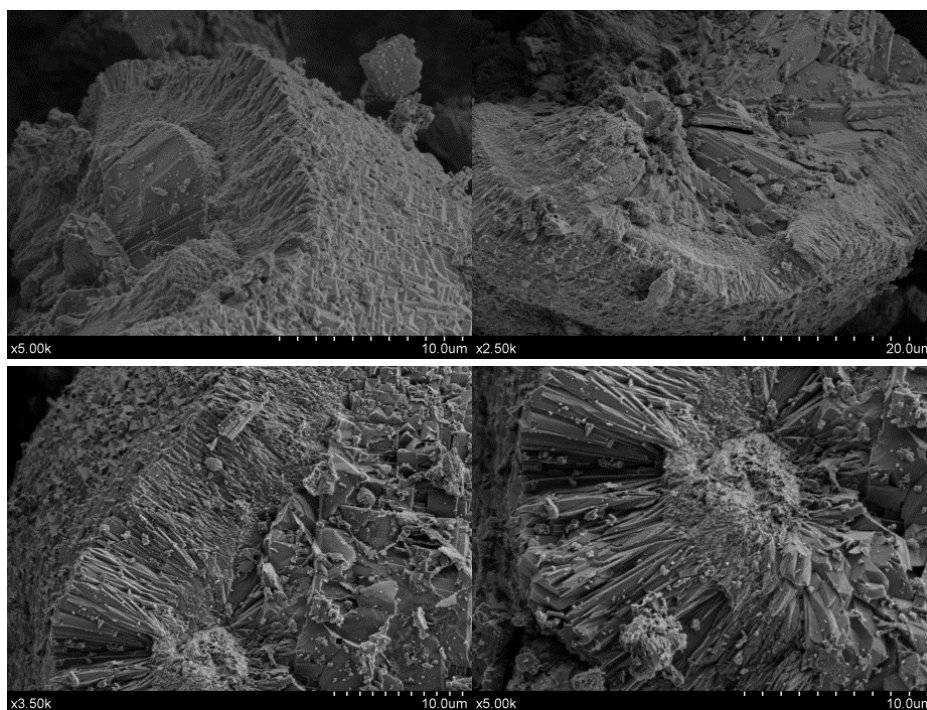


Figura 3-46. Micrografías SEM de la muestra ANZ24. Detalles de las microesferas incompletas.

Pero tales diferencias aparecen sólo y exclusivamente en sus microestructuras ya que de nuevo encontramos que sus espectros de infrarrojos no muestran diferencia alguna, presentando ambas muestras

las mismas señales (figura 3-47). Por tanto la asignación de bandas para esta muestra es la que ya quedó descrita anteriormente para la muestra ANZ13 (tablas 3-6 y 3-7). En base al espectro de infrarrojos hay que puntualizar que para la muestra ANZ24, la señal que aparece en torno a los 3650 cm^{-1} ($\text{VOH}_{(\text{zeolita})}$) presenta una intensidad relativa mucho menor que la que aparece en el espectro correspondiente a la muestra ANZ13.

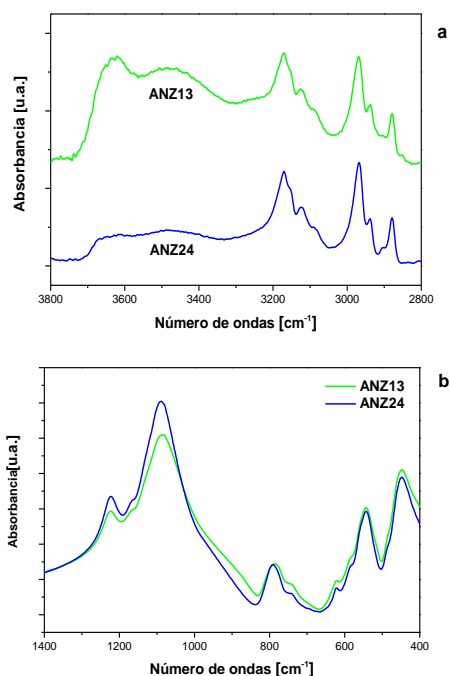


Figura 3-47. Espectros de infrarrojos de las muestras ANZ13 (verde) y ANZ24 (azul) divididos en distintos intervalos espectrales.

La sustitución de los aniones metanosulfonato y/o cloruro por (BF_4^-) o hexafluorofosfato (PF_6^-) da como resultado la obtención de sólidos completamente diferentes. Los resultados que arrojan los diagramas de difracción de rayos X nos indican que para el caso del anión tetrafluoroborato (muestra ANZ19) se obtiene un

hexafluoroaluminato sódico de fórmula Na_3AlF_6 de nombre criolita (PDF 00-22-0772) y un hexafluorosilicato sódico de fórmula Na_2SiF_6 de nombre malladrita (PDF 00-33-1280), así como trazas de la zeolita ZSM-5 (figura 3-48a). Cuando utilizamos como anión el hexafluorofosfato (muestra ANZ23) se obtiene casi de forma exclusiva la malladrita con trazas de criolita, pero sin rastro alguno de material zeolítico (figura 3-48b). Parece ser que el uso de aniones que liberan lentamente iones F^- al medio de reacción, afecta negativamente a la formación de la zeolita, ya sea por una alteración del pH o por la formación de forma prioritaria de especies silicofosfato y aluminofosfato.

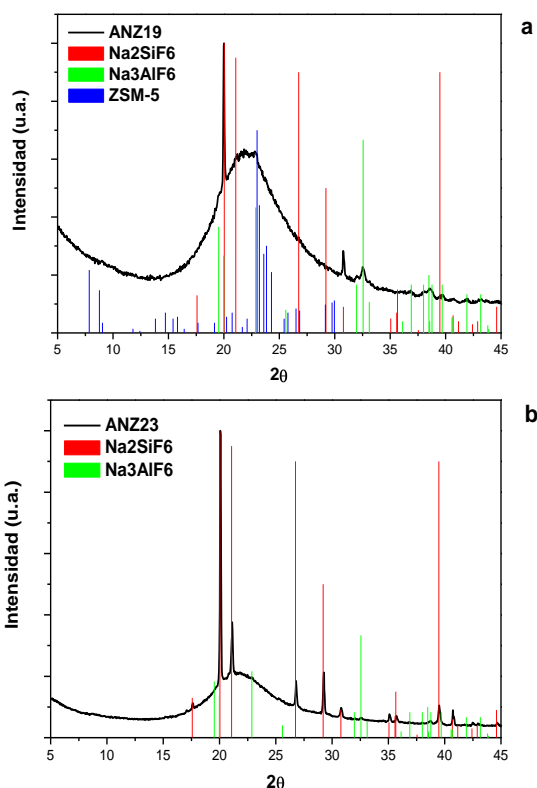


Figura 3-48. Diagramas de difracción de las muestras ANZ19 (a) y ANZ23 (b).

En ambos casos la gran proporción de fase amorfa presente se atribuye a la formación en el proceso de síntesis de sílice, tal y como lo indican los respectivos espectros de IR correspondientes (figura 3-49).

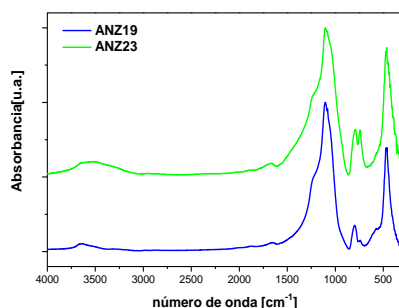


Figura 3-49. Espectros de IR de las muestras ANZ19 (●) y ANZ23 (●).

La microestructura de las muestras, como no podía ser de otro modo, difiere considerablemente de las obtenidas anteriormente. Se observa en ambos casos estructuras con superficies lisas y de contornos redondeados (figura 3-50) lejos de las aristas y bordes bien definidos que presentaban las muestras de zeolita. Si analizamos con atención estas estructuras vemos que en su interior presentan una microporosidad elevada (figura 3-50b).

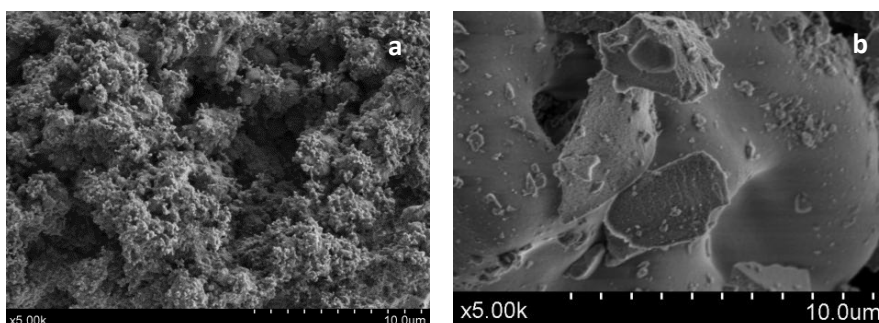


Figura 3-50. Micrografías de las muestras ANZ19(a) y ANZ23 (b).

4.1.2. Influencia de la longitud de la cadena alifática del catión dialquilimidazol:

En el presente apartado procederemos a describir los resultados obtenidos en las síntesis de las muestras ANZ54 y ANZ52 en las que se han utilizado los cationes etil-metilimidazol y hexil-metilimidazol respectivamente.

En base a los resultados que arrojan sendos diagramas de difracción de rayos X (figura 3-50), se puede afirmar que en ambos casos se obtienen materiales zeolíticos, si bien, los resultados presentan ciertas peculiaridades.

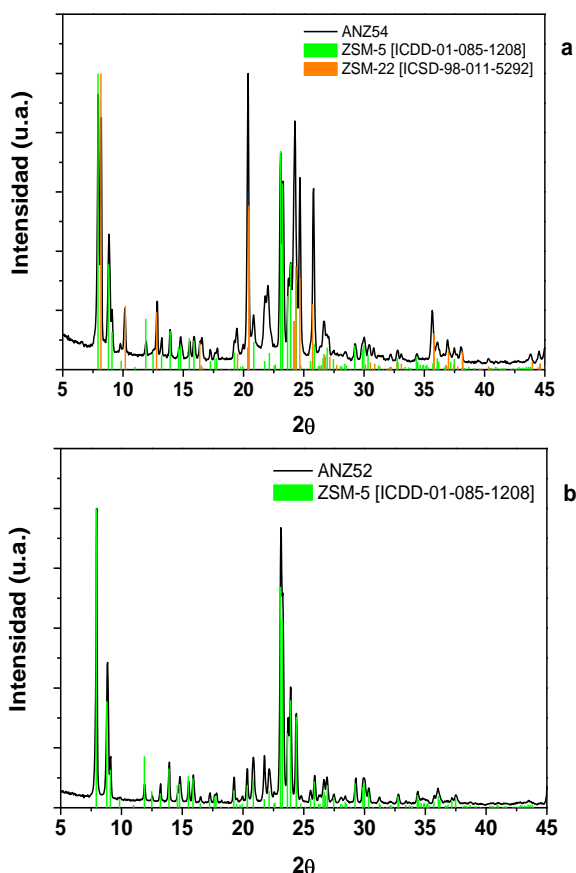


Figura 3-50. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras ANZ54 (a) y ANZ52 (b).

El diagrama correspondiente a la muestra que ha sido obtenida a partir del etil-metilimidazol (ANZ54) presenta las difracciones atribuibles a dos fases zeolíticas bien diferenciadas (figura 3-51a). Aparecen, una vez más, las difracciones correspondientes a la zeolita ZSM-5 (ICDD-01-085-1208), junto con las correspondientes a la ZSM-22 (ICSD-98-011-5292) que posee un esqueleto de estructura tipo TON que hasta ahora no había aparecido en ninguna de las síntesis efectuadas. En cambio, el correspondiente a la muestra ANZ52 (hexil-metilimidazol) presenta un diagrama de difracción con las difracciones de la ZSM-5 (ICDD-01-085-1208) como fase única (figura 3-50b).

La obtención de dos fases de distinta naturaleza en lugar de una única fase nos indica que el comportamiento del catión orgánico como agente director no resulta ser el mismo. Una cadena alifática de menor longitud modifica la forma en la que los anillos de imidazol quedan dispuestos en el seno de la disolución. No resulta extraño pues que las estructuras zeolíticas generadas sean también diferentes. En el capítulo IV se presentarán los resultados correspondientes a los estudios de simulación que se están realizando sobre estos sistemas con objeto de arrojar luz sobre este aspecto.

En el anexo I de la presente memoria podemos apreciar claramente las peculiaridades y diferencias que presentan ambos esqueletos zeolíticos (MFI vs TON). Ambas estructuras pertenecen al sistema ortorrómbico, sin embargo el sistema de canales en la estructura tipo MFI es tridimensional, encontrándose todos ellos interconectados entre sí, mientras que la estructura TON posee un sistema de canales monodimensional a lo largo de un sólo eje cristalográfico (Baerlocher y McCusker 1996).

En la figura 3-51 se presentan los resultados obtenidos en los ajustes llevados a cabo por el método Le Bail correspondientes a las muestras ANZ54 y ANZ52.

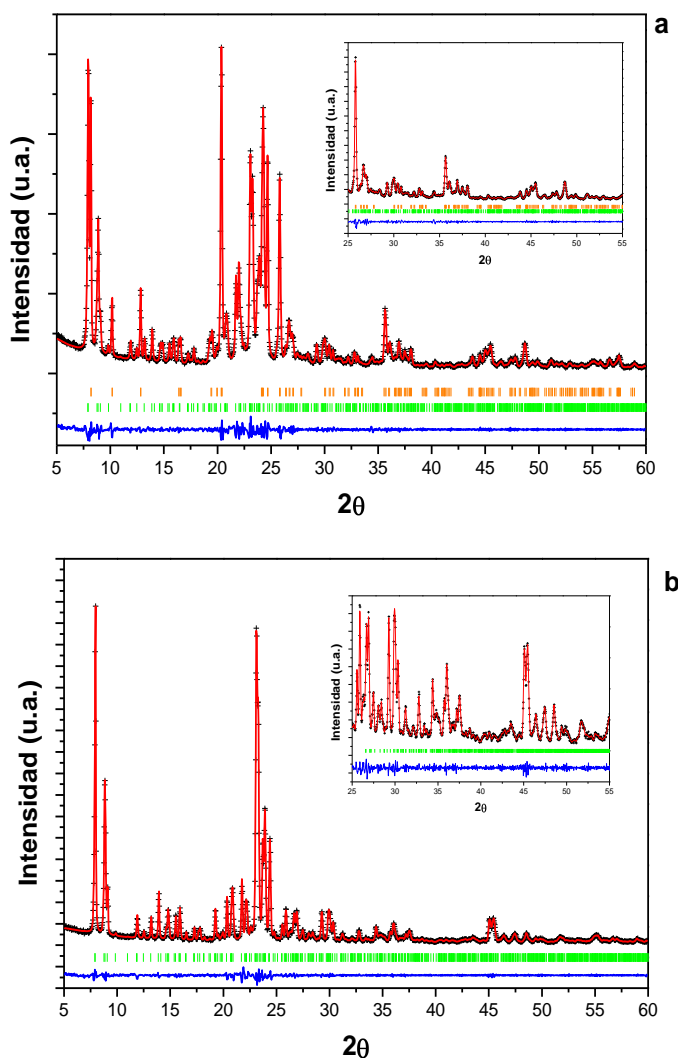


Figura 3-51. Diagrama de difracción de rayos X de las muestras ANZ54 (a) y ANZ52 (b) (+) junto con el resultado del ajuste (línea roja), la diferencia (línea azul) y difracciones esperadas (marcas de color verde y naranja).

En la tabla 3-15 se presentan los datos correspondientes a los parámetros de red calculados para estas dos muestras junto con los

correspondientes de aquellas muestras en las que ha sido utilizado el TEOS como fuente de silicio.

Tabla 3-15. Parámetros de red obtenidos del ajuste de los diagramas de difracción de las muestras ANZ24, ANZ13, ANZ54 y ANZ52.

| | ANZ24 ([Bmim]Cl) | ANZ13 ([Bmim]CH ₃ SO ₃) | ANZ54 ([Emim]CH ₃ SO ₃) | ANZ52 ([Hexmim]Cl) |
|--------------|---------------------|---|---|-----------------------|
| a (Å) | 20,207(2) | 20,135(3) | 20,259(1) | 20,119(2) |
| b (Å) | 19,948(1) | 19,920(3) | 19,9441(9) | 19,950(2) |
| c(Å) | 13,439(1) | 13,415(2) | 13,4247(7) | 13,441(1) |

Si bien los cambios que se producen en los parámetros de celdilla de las diferentes zeolitas no son significativamente importantes, si pueden apreciarse tendencias en los mismos, como así lo muestra la figura 3-52 en la que se representan la variación de los parámetros reticulares en función de la longitud de la cadena alifática sustituyente del catión imidazolio expresada con el número de carbono.

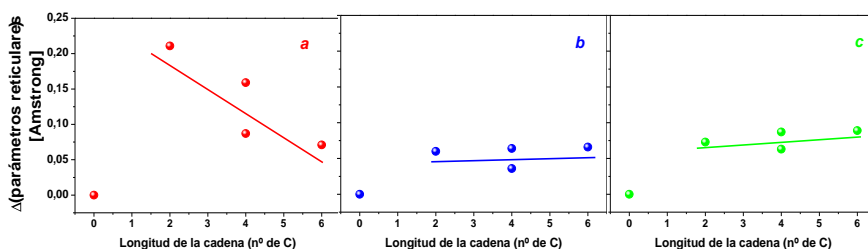


Figura 3-52. Variación de los parámetros reticulares *a*, *b* y *c* en función de la longitud de la cadena alifática.

En base a los resultados obtenidos podemos decir que mientras los parámetros *b* y *c* no se ven apenas influenciados por la naturaleza de la cadena, el parámetro *a* aumenta cuanto menor es la longitud de dicho

sustituyente. Se produce una distorsión de la celdilla en la dirección de los canales secundarios.

Los espectros de infrarrojo de nuevo presentan las bandas que anteriormente fueron atribuidas a los LIs, lo que nos indica que dichas especies están presentes en las zeolitas sintetizadas (figura 3-53).

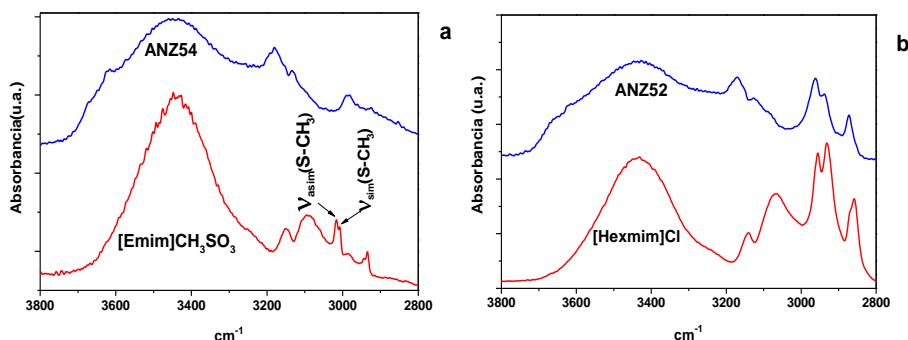


Figura 3-53. Espectros de infrarrojos de las muestras ANZ54 (a) y ANZ52 (b) y los LIs utilizados en su síntesis.

Las señales correspondientes a las vibraciones de los distintos enlaces C-H de las cadenas alifáticas sustituyentes del anillo ($-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$) que aparecen por debajo de los 3000 cm^{-1} presentan un ligero desplazamiento a mayores frecuencias respecto de las señales que aparecen en los espectros del líquido iónico puro. No obstante, dicho desplazamiento se hace más evidente para aquellas señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H que se encuentran localizados en el anillo. Se puede además comprobar en el caso de la muestra ANZ54 la ausencia de dos señales agudas e intensas a 3017 cm^{-1} y 3007 cm^{-1} que sí aparecen en el espectro del líquido iónico puro y que se atribuyen a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del enlace $\text{S}-\text{CH}_3$ del anión metanosulfonato respectivamente (Zakzeski *et al.* 2011). Con ello se concluye una vez

más, al igual que ocurría en la síntesis ANZ13, dicho anión no entra a formar parte de la estructura zeolítica.

El estudio por microscopía electrónica de barrido de la muestra ANZ54 nos muestra la existencia de zonas en la que la microestructura recuerda en gran medida a la de la muestra ANZ13 (figura 3-54).

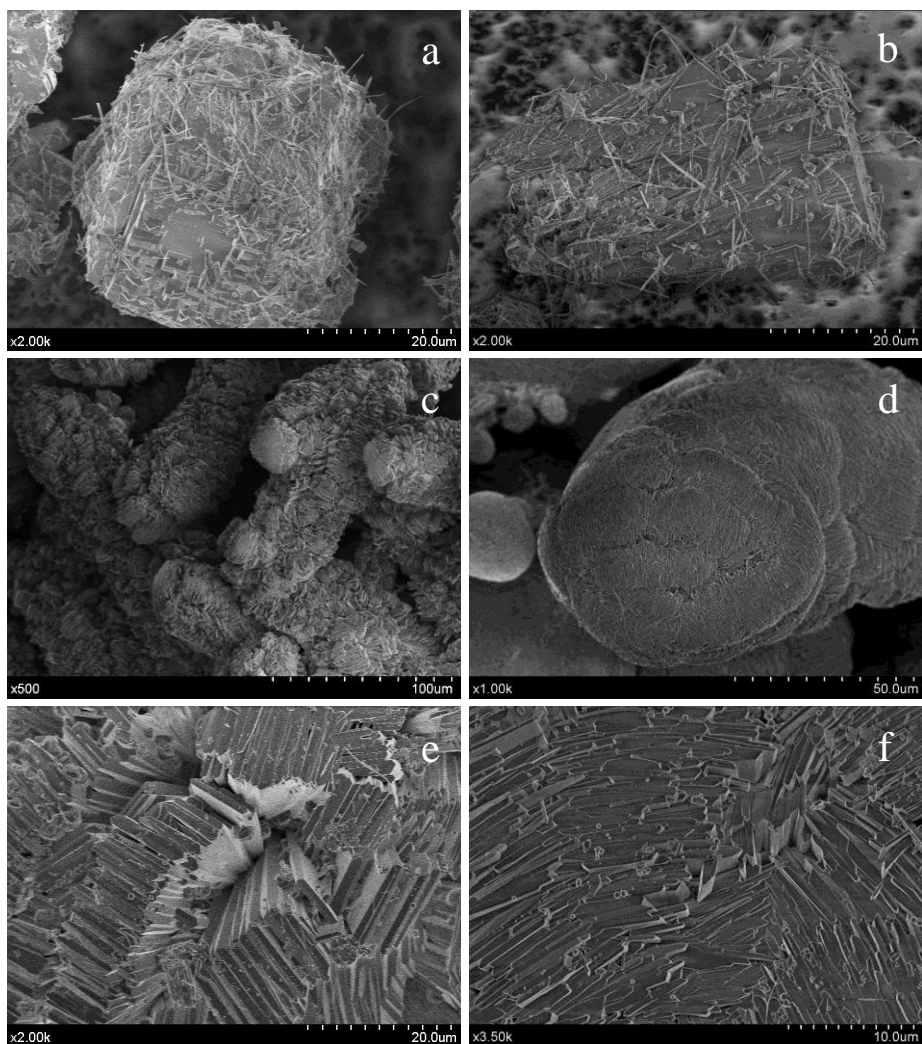


Figura 3-54. Micrografías SEM de la muestra ANZ54.

Se observan numerosas zonas en las que predominan partículas prismáticas que presentan un tamaño variable (en torno a las 20-40 micras) con aristas y caras bien definidas (figuras 3-54a y 3-54b) atribuibles a la zeolita ZSM-5 por la similitud de éstas con las partículas presentes en la muestra ANZ13. Adicionalmente, encontramos zonas en las que tanto la geometría de dichos prismas, como la disposición relativa de los mismos resulta ser muy diferente. Así, los prismas poseen una geometría laminar con unas dimensiones bastante homogéneas (espesor que no supera las 2 micras y ancho de 10-12 micras) (figuras 3-54e y 3-54f). Estas partículas tabloides se encuentran apiladas formando conglomerados vermiformes de mayor tamaño (figura 3-54c), terminado todos ellos en estructuras esféricas (figura 3-54d). Estas zonas se atribuyen a la zeolita ZSM-22 (familia TON).

La microestructura de la muestra ANZ52 se caracteriza por la homogeneidad en todas las zonas que fueron objeto de estudio. En la figura 3-55 se muestran dos microfotografías en las que se puede observar que está constituida por una serie de partículas prismáticas de gran tamaño, rodeadas todas ellas de otras partículas, también prismáticas, pero considerablemente más pequeñas. Estas pequeñas partículas aparecen formando conglomerados tapizando algunas de las caras de sus homólogas de mayor tamaño, si bien es posible apreciar que su formación y crecimiento no es independiente, sino que parece ser que lo hacen a partir de un punto de anclaje situado en su superficie.

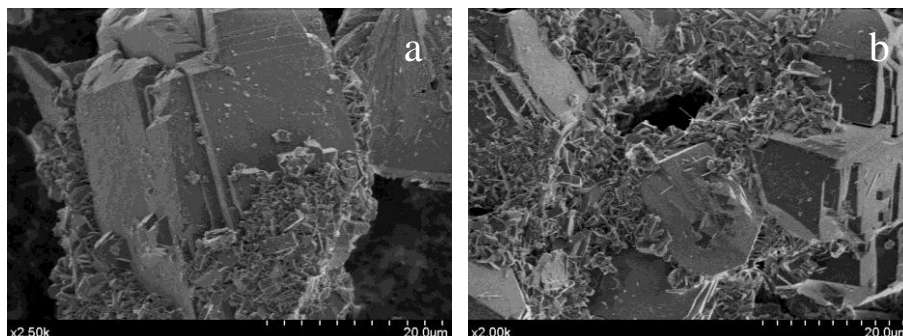


Figura 3-55. Micrografías SEM de la muestra ANZ52.

4.2. AEROSIL® como fuente de silicio:

Siguiendo el mismo esquema, se procederá en este apartado a la exposición de los resultados obtenidos en las distintas síntesis cuyo común denominador fue la fuente de silicio (AEROSIL®), modificándose en cada una de ellas la naturaleza del ADE. En este apartado sólo se expondrán los resultados obtenidos en la síntesis cuando se modifica la naturaleza del anión del líquido iónico. Esta decisión se debe a que el análisis de los resultados de las restantes síntesis se está realizando en el momento de la escritura del presente estudio, quedando pendiente su presentación en ulteriores trabajos.

Se realizaron dos síntesis diferentes en ausencia de ADE. En la primera de ellas (ANZ20) se obtuvo un sólido pulverulento completamente homogéneo cuya difracción de rayos X (figura 3-56) nos indica que se trata de Mordenita (ICSD 98-002-8948), una nueva fase zeolítica de fórmula química $\text{Na}_{0.31} (\text{Al}_{3.55}\text{Si}_{42.72}\text{O}_{96}) (\text{H}_2\text{O})_{2.76}$, perteneciente al grupo espacial Cmc₂m.

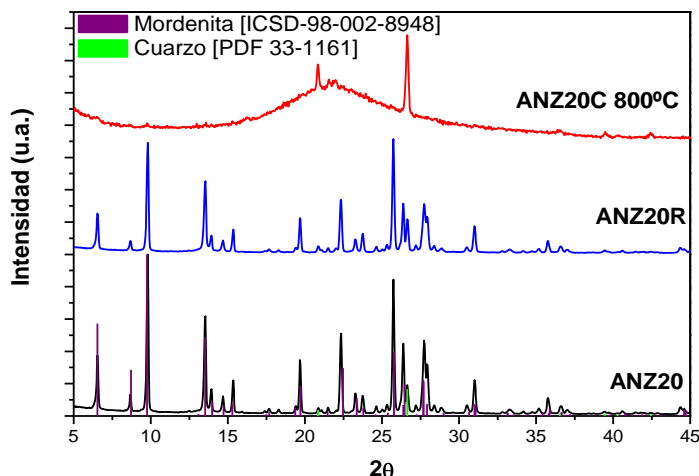


Figura 3-56. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras ANZ20 (●), ANZ20R (●) y ANZ20C 800°C (●).

Su esqueleto (tipo MOR) posee un sistema de canales formados por anillos de 12 miembros (0,67x0,70 nm) que discurren paralelos a lo largo del eje c, los cuales se encuentran interconectados por un segundo sistema de canales de menor diámetro (0,34x0,48 nm) formados por anillos de 8 miembros y que discurren a lo largo del eje b (Mao *et al.* 2014). Dicha fase no se obtiene pura, sino que contiene una pequeña proporción de cuarzo (PDF 00-33-1161).

La estabilidad térmica de la fase mordenita se determinó mediante un ensayo de termodifracción que fue llevado a cabo de la misma forma que en los casos anteriores. Se observó que la fase comenzaba a amorfizarse a los 400°C llegándose a una destrucción total de la estructura zeolítica a los 800°C observándose sólo y exclusivamente las difracciones del cuarzo (figura 3-56) superpuestas al fondo amorfo (ANZ20C_800 °C). Es el sodio, el mismo que había actuado como agente director de estructura, conduciendo a la formación de la zeolita, el que va a ocasionar que la estabilidad térmica sea pobre

ya que actúa en este caso como fundente disminuyendo la temperatura de vitrificación de la misma.

La obtención de una fase zeolítica con tan alto grado de cristalinidad nos hizo pensar que en el medio de reacción habría alguna especie que pudiera actuar como agente director de estructura y que no se había tenido en cuenta en un primer momento. Es por ello que se procedió a una segunda síntesis (ANZ20R) pero en esta ocasión, el aerosil[®] utilizado fue pretratado (600 °C durante 4 horas en corriente de aire sintético) con el fin de eliminar cualquier tipo de componente orgánico que se pudiera encontrar adsorbido en su superficie. La ausencia total de cualquier especie de este tipo fue evidenciada mediante espectroscopía infrarroja (figura 3-57). Desde el punto cristalográfico, los resultados obtenidos en esta segunda tentativa fueron idénticos a los anteriores, como así lo corrobora su diagrama de difracción de rayos X (figura 3-56).

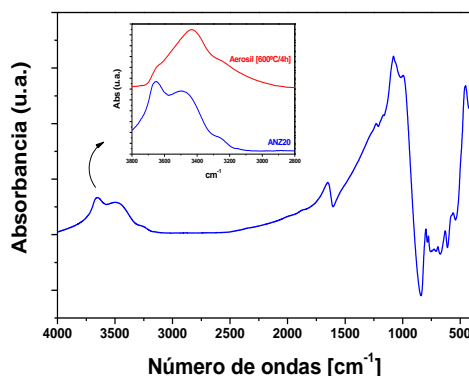


Figura 3-57. Espectro de infrarrojo de las muestra ANZ54 (●). Espectro superpuesto del aerosil[®] pretratado (●).

Igualmente, la muestra ANZ20 no presenta ninguna señal atribuible a especie orgánica alguna (ausencia de las bandas debidas a las tensiones de los enlaces C-H en el entorno de los 3000 cm⁻¹). Se

observan tan sólo las señales que caben esperar para la fase zeolítica ya mencionada (figura 3-57).

Así, en la región de las tensiones de los enlaces O-H aparece una banda centrada en 3660 cm^{-1} , asignada en principio a los grupos hidroxilos enlazados a los aluminios “*extra-framework*”. Sin embargo, en la misma región ($3605\text{--}3610\text{ cm}^{-1}$) también aparecen las bandas características de los hidroxilos puente (Si–O–Al) difícilmente discernibles debido al solapamiento existente (Huang *et al.* 2014). Podemos observar también las bandas debidas a la tensión asimétrica: externa 1229 cm^{-1} , interna a 1076 cm^{-1} ; tensión simétrica: externa a 800 cm^{-1} , interna a 734 cm^{-1} ; de doble anillo a 580 y a 560 cm^{-1} y flexión de T-O a 450 cm^{-1} (Jansen *et al.* 1984; Mohamed *et al.* 2005).

En el espectro de ^{29}Si -RMN (figura 3-58), aparece una señal a -112 ppm atribuible a los átomos de silicio $\text{Q}^4(0\text{Al})$ y dos señales a 107 ppm y 105 ppm atribuibles a dos entornos distintos de $\text{Q}^4(1\text{Al})$ por último, aparece una señal poco intensa a 98 ppm que evidencia la existencia de $\text{Q}^4(2\text{Al})$ (Lippmaa, *et al.* 1980; Lippmaa, *et al.* 1981).

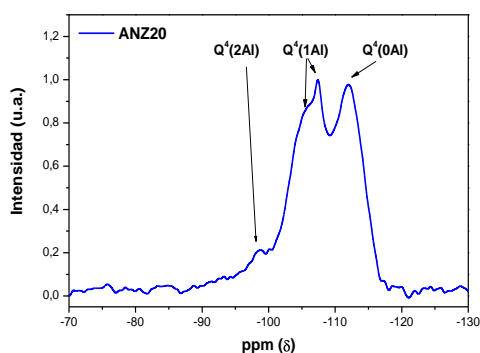


Figura 3-58. Espectro de ^{29}Si -RMN de la muestra ANZ20 (●).

Muchos son los trabajos reportados en bibliografía en los que quedan descritos la obtención de mordenita utilizando para ello

diferentes métodos de síntesis (Bajpai 1986), tanto en presencia de diferentes agentes directores de estructura (Mao, *et al.* 2014; Mohamed, *et al.* 2005; Sano *et al.* 2001) como en su ausencia (Aly *et al.* 2012). Como se ha comentado anteriormente en este trabajo, el catión Na^+ , en cierto modo, va a jugar el mismo papel que juega el catión orgánico del líquido iónico como agente director de estructura. Dicho catión mejora el proceso de nucleación y conduce a la formación de cristales más pequeños (Persson *et al.* 1995).

La morfología de ambas muestras (ANZ20 y ANZ20R) resulta ser muy parecida, presentando ambas, partículas independientes unas de otras, con un tamaño que oscila entre las 10 y las 20 micras (figura 3-59).

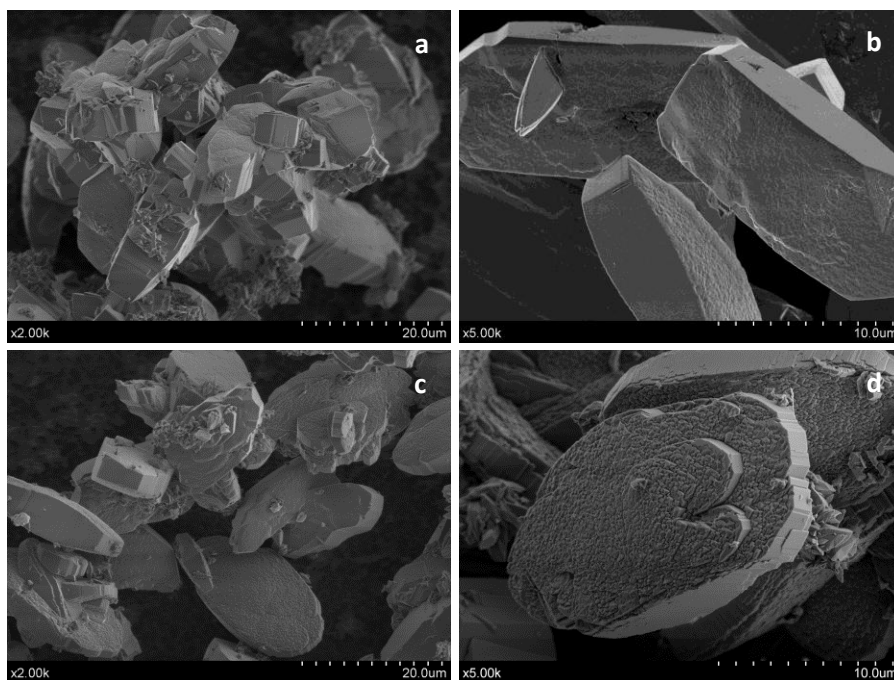


Figura 3-59. Micrografías SEM correspondientes a las muestras ANZ20 (a y b) y ANZ20R (c y d).

Se puede apreciar que cada una de estas partículas se encuentran conformadas en realidad por un conglomerado de cristales prismáticos que se disponen todos ellos en una misma dirección interrumpiéndose su crecimiento abruptamente (figura 3-59d).

Las microestructuras obtenidas para esta zeolita han sido reportadas en bibliografía con los nombres de “*flat-prysm*” y “*circular pie*” (Mao, et al. 2014) para unas condiciones de síntesis en las que la relación Si/Al fue de 10 y 15 respectivamente; es decir, entre 2 y 3 veces más cantidad de aluminio que el utilizado por nosotros.

4.2.1. Influencia de la naturaleza del anión del LI:

La sustitución del anión metanosulfonato por cloruro (muestra ANZ25), al igual que pasara anteriormente en el caso de la muestra ANZ13, no da lugar a cambio alguno en lo que a fase cristalográfica se refiere, como así lo refleja su diagrama de difracción de rayos X (figura 3-60). Los datos de difracción de rayos X arrojan como resultado la zeolita Beta tal y como ocurría en la muestra ANZ8.

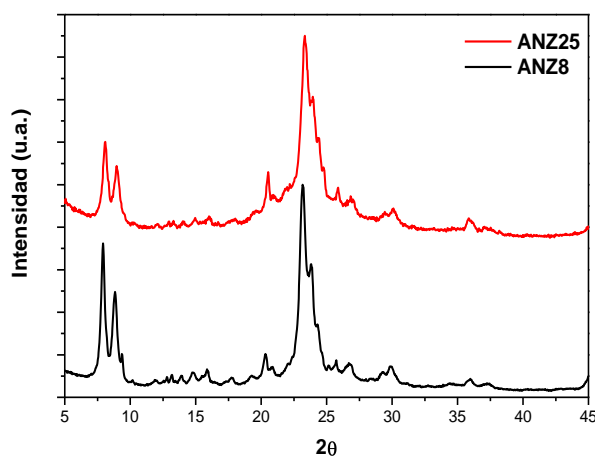


Figura 3-60. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras ANZ8 (●) y ANZ25 (●).

Los espectros de IR de ambas muestras (ANZ8 y ANZ25) también resultan ser idénticos (figura 3-61). Es por tanto pertinente decir que todo lo que se comentó para la muestra ANZ8 es perfectamente aplicable a la muestra ANZ25. Se muestra en detalle la zona espectral $[3800 - 2800 \text{ cm}^{-1}]$ corroborándose la presencia del líquido iónico en la estructura zeolítica, puesto que tanto la frecuencia como la intensidad de las bandas coinciden.

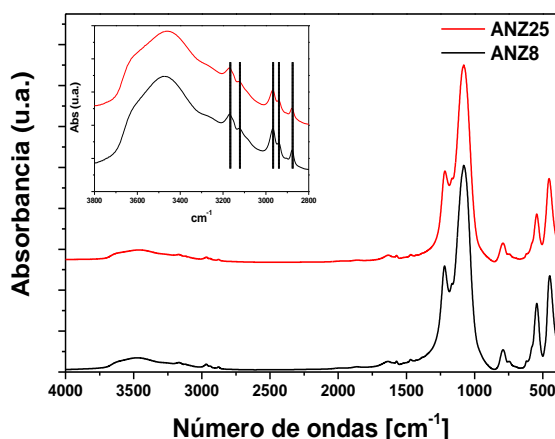


Figura 3-61. Comparativa de los espectros de infrarrojo de las muestras ANZ8 (●) y ANZ25 (●). Se muestra en detalle la zona espectral donde se observa la presencia del catión orgánico.

A diferencia de lo que ocurría cuando se utilizaba el TEOS como fuente de silicio, la microestructura de las partículas no se ve alterada en esta ocasión por la sustitución del anión, como así lo evidencian las microfotografías correspondientes (figura 3-62). De nuevo se observan las partículas esféricas características de la zeolita Beta, con el mismo grado de asociación.

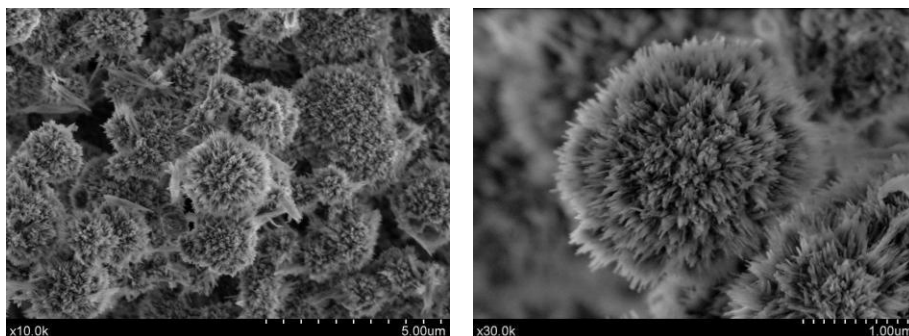


Figura 3-62. Micrografías SEM correspondientes a la muestra ANZ25.

4.3. LUDOX® como fuente de silicio:

Cuando se utiliza como fuente de silicio el LUDOX® y el proceso de síntesis se lleva a cabo en ausencia total de agente director de estructura (muestra ANZ56), el resultado es un material blanco pulverulento cuyo diagrama de difracción de rayos X (figura 3-63) nos informa que se trata de una mezcla de fases cuyo componente mayoritario resulta ser cuarzo (PDF 00-33-1161), acompañada de una pequeña proporción de cristobalita (PDF 00-027-0605).

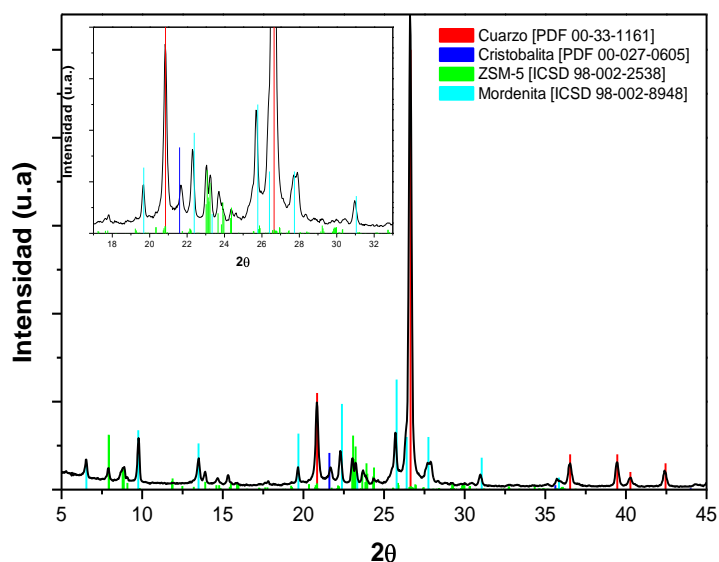


Figura 3-63. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra ANZ56.

Adicionalmente se observan las difracciones correspondientes a dos fases zeolíticas ya obtenidas por nosotros en síntesis previas. Así, encontramos las difracciones atribuibles a la zeolita ZSM-5 (ICSD 98-002-2538) y a la mordenita (ICSD 98-002-8948).

Las diferencias obtenidas en esta síntesis respecto de la análoga con Aerosil[®] se atribuyen a la presencia en el Ludox[®] de agentes dispersantes cuya misión es impedir que las partículas de sílice formen flóculos y se mantengan en suspensión.

Así, en nuestro caso concreto, el Ludox[®] que utilizamos contiene una pequeña proporción de una mezcla de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 2-metil-2H-isotiazol-3-ona (3:1) que se encuentra rodeando a la sílice quedando adsorbida en su superficie, evitando de esta manera que las partículas se aglomeren. Como consecuencia, el comportamiento de las partículas de sílice se ve notablemente afectado y más concretamente en su velocidad de hidrólisis (etapa crucial en la nucleación y crecimiento de la zeolitas).

La química compleja de las distintas especies de silicatos presentes en las soluciones alcalinas precursoras de las zeolitas, así como su interacción con el ADE, conducen a especies precursoras solubles de silicato con estructuras diversas (Knight y Kinrade 2002). Sin embargo, existen pocas evidencias directas que lleven a pensar que el crecimiento de los cristales, para la mayoría de las zeolitas, tenga lugar por la agregación de estas unidades secundarias (Epping y Chmelka 2006). Estas especies de silicato presentes en disolución a menudo actúan como meros espectadores (Knight y Kinrade 2002). Así, la formación de la zeolita pasaría por una primera etapa relativamente rápida, en la que se forman geles amorfos intermedios,

seguida de un posterior proceso, algo más lento, de cristalización del material amorfo.

Como era de esperar en base a los resultados de difracción, la microestructura de esta muestra resulta ser muy diversa presentando una gran variedad de morfologías diferentes (figura 3-64).

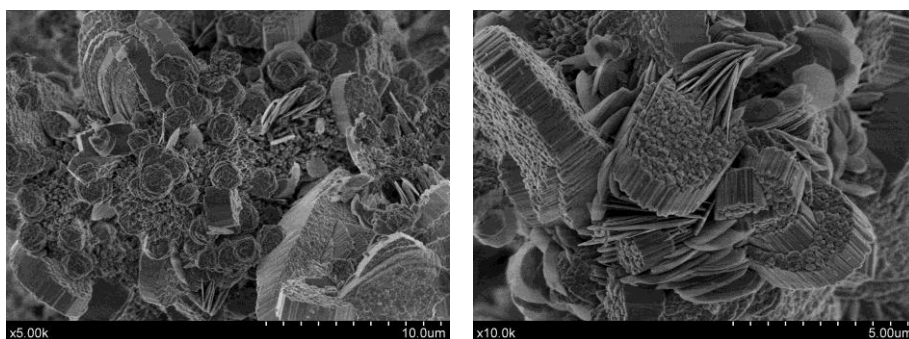


Figura 3-64. Micrografías SEM de la muestra ANZ56.

4.3.1. Influencia de la naturaleza del anión del LI:

La sustitución del anión metanosulfonato por cloruro (muestra ANZ57) en el proceso de síntesis no conlleva modificaciones del material resultante, como así lo demuestra su diagrama de difracción de rayos X correspondiente (figura 3-65).

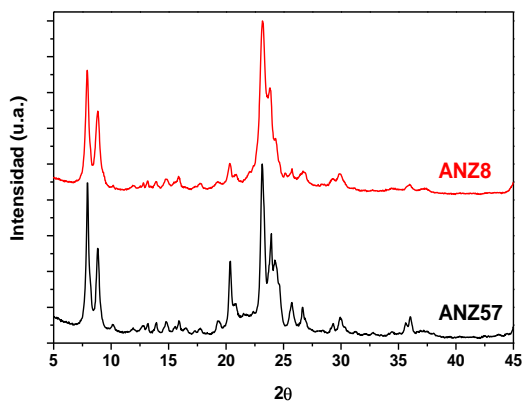


Figura 3-65. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras ANZ57 (●) y ANZ8 (●).

De nuevo, la modificación del anión provoca cambios en la microestructura. Si bien se siguen observando las pequeñas partículas esféricas características de la zeolita Beta que se habían encontrado en las muestras ANZ8 y ANZ16 (figura 3-66a), ahora aparecen además nuevas partículas prismáticas que crecen en racimo (figura 3-66b).

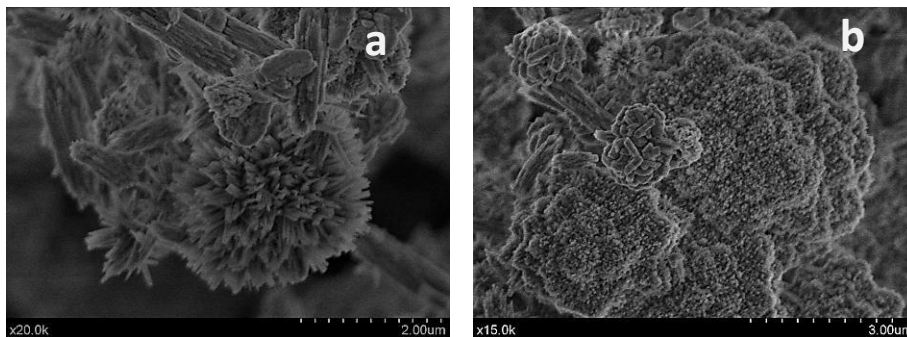


Figura 3-66. Micrografías SEM de la muestra ANZ57.

La utilización de los aniones tetrafluoroborato (muestra ANZ58) y hexafluorofosfato (muestra ANZ59) dan como resultado los mismos materiales que se obtuvieron anteriormente cuando se tomó como fuente de silicio el TEOS.

Tal y como lo reflejan los diagramas de difracción de rayos X correspondientes (figura 3-67), observamos la presencia de hexafluoroaluminato sódico y hexafluorosilicato sódico de nombres criolita (PDF 00-012-0257) y maladrita (PDF 00-033-1280) respectivamente. Es de destacar la alta proporción de fase amorfa obtenida, especialmente para el caso de la muestra ANZ58.

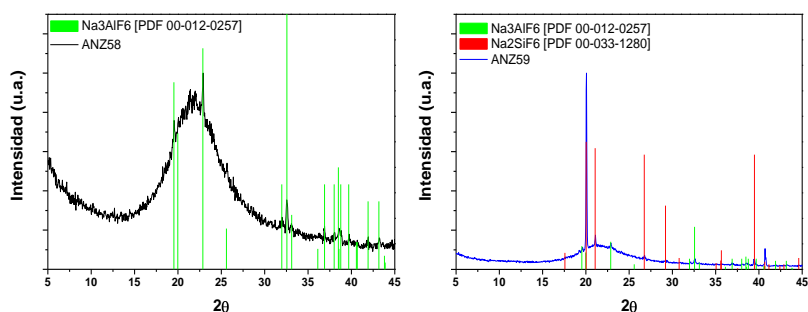


Figura 3-67. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras ANZ58 (●) y ANZ59 (●).

La microestructura de ambas muestras presenta un aspecto similar al que presentaban las muestras ANZ19 y ANZ23 (figura 54a y 54b). Si bien, un estudio más exhaustivo de las muestras nos permite observar en determinadas zonas una serie de partículas prismáticas muy dispersas y aisladas. Estas partículas, octaédricas con sus vértices truncados para el caso de la muestra ANZ58 (figura 54c) y cúbicas en la muestra ANZ59 (figura 54d); se atribuyen previsiblemente a la presencia de algún tipo de fase zeolítica, cuya detección y/o identificación por difracción de rayos X resulta inviable debido a su pequeña prevalencia respecto de la fase amorfa.

En el proceso mismo de la síntesis se observan grandes diferencias cuando se utilizan estos líquidos iónicos. La primera de ellas hace referencia a la solubilidad de éstos en agua. Así, mientras que los líquidos iónicos cuyos aniones son cloruro y metanosulfonato son extremadamente solubles en el medio de reacción, los líquidos con tetrafluoroborato y hexafluorofosfato como aniones se caracterizan por su baja afinidad por el medio acuoso, observándose la existencia de varias fases inmiscibles en las síntesis y la formación de emulsiones. En segundo lugar, la velocidad con la que se produce la hidrólisis es

considerablemente mayor, observándose la aparición de la coloración blanquecina lechosa característica cuando se forman las primeras partículas sólidas y que en síntesis anteriores requerían alrededor de una hora en comenzar a aparecer.

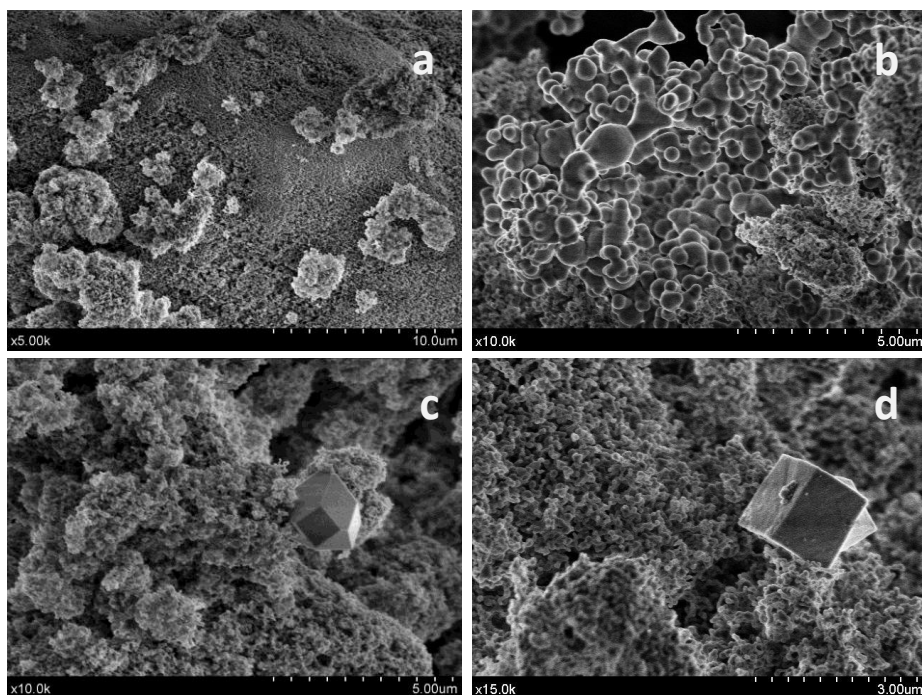


Figura 3-68. Micrografías SEM correspondientes a las muestras ANZ58 (a y c) y ANZ59 (b y d).

Es evidente que la existencia de dos fases modifica en gran medida la composición del medio de reacción y por ende la estructura interna de la misma, ocasionando por tanto un comportamiento de los reactivos distinto.

La liberación de los iones F^- por el LI, puede provocar un cambio local de pH del gel inicial de modo que disminuye la velocidad de disolución de la fuente de silicio y la velocidad de cristalización de la zeolita. El tiempo de cristalización para la síntesis de una zeolita en

medio fluorado es siempre mayor que en un medio básico. Es por tanto probable que un aumento en la temperatura o en el tiempo del tratamiento hidrotermal pueda aumentar el grado de cristalización de la muestra llegándose incluso a la obtención de una fase zeolítica.

Por otra parte, uno de los frentes abiertos dentro de la presente investigación se centra en la realización de diversos experimentos en los que se está intentando aumentar el grado de solubilización de los líquidos iónicos adicionando al medio de reacción etanol para obtener un sistema monofásico y poder averiguar de qué forma afecta al proceso de síntesis y que fases zeolíticas se obtienen.

4.3.2. Influencia de la longitud de la cadena alifática del catión dialquilimidazol:

A continuación se presentan los resultados correspondientes a las síntesis de las muestras ANZ55 y ANZ53 en las que han sido utilizados los cationes **etil**-metilimidazol y **hexil**-metilimidazol como agentes directores de estructura respectivamente; y Ludox® como fuente de silicio en ambas.

La utilización de etil-metilimidazol como catión da como resultado la zeolita theta-1 (ICSD-98-002-8760) con una pequeña proporción (menor del 5%) de cristobalita (ICSD -98-003-4640), como así lo evidencia el diagrama de difracción de rayos X correspondiente (figura 3-69).

En un primer momento se podría pensar que estamos ante una zeolita nueva que no habíamos obtenido previamente. Dicha aseveración no es del todo correcta ya que si bien es cierto que la fase theta-1 no había sido obtenida con anterioridad en el presente estudio (al menos como fase mayoritaria), la estructura cristalina y tipo de

esqueleto es idéntico al de la zeolita ZSM-22. Es decir, ambas comparten el esqueleto tipo TON (Baerlocher y McCusker 1996) con diagramas de difracción prácticamente coincidentes.

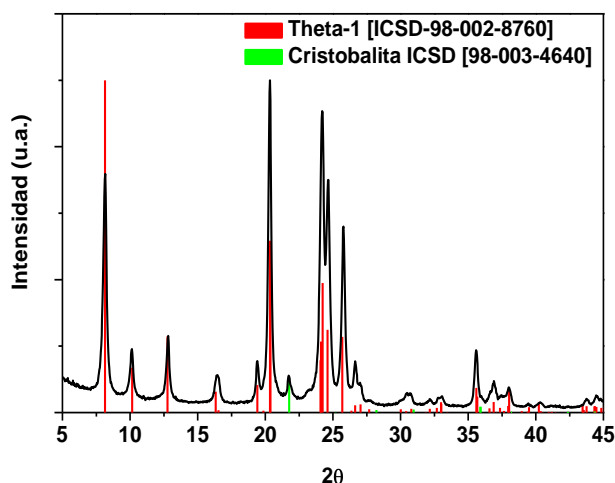


Figura 3-69. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra ANZ55.

Estos resultados parecen indicar que etil-metilimidazol induce la formación de zeolitas pertenecientes a la familia TON, independiente de la fuente de silicio empleada. Por otra parte, también se observa que la ausencia o presencia de etanol en el gel de reacción inicial es el responsable de la formación de una zeolita u otra (theta-1 sin etanol y ZSM-22 con él).

El hexil-metilimidazol induce la formación de la zeolita ZSM-5 en un 90% junto a un 10% de cuarzo (figura 3-70a). Tal y como hicimos previamente se realiza un ajuste por el método Le Bail para el cálculo de los parámetros de red correspondientes a la fase ZSM-5 obtenida en esta síntesis (figura 3-70b) obteniéndose los valores siguientes valores $a = 20,113(2) \text{ \AA}$, $b = 19,922(2) \text{ \AA}$ y $c = 13,430(1) \text{ \AA}$.

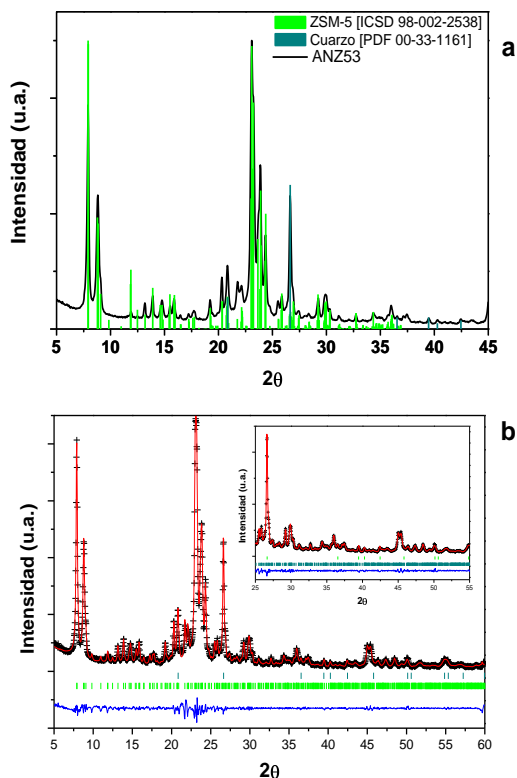


Figura 3-70. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra ANZ53 (a) y ajuste (línea roja), diferencia (línea azul) y difracciones esperadas (marcas de color verde) (b).

Tal y como podemos ver en la figura 3-71, ninguno de los parámetros se ve afectado de manera significativa por la modificación de la fuente de silicio, resultando prácticamente nulos los efectos sobre los mismos.

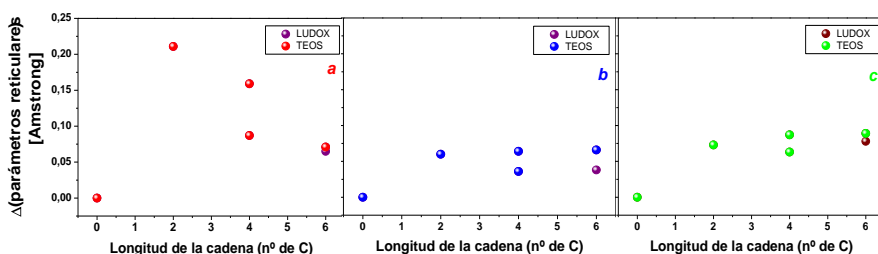


Figura 3-71. Comparativa de los parámetros de red de la zeolita ZSM-5 obtenida en las diferentes síntesis.

Se ha encontrado en bibliografía que es posible llevar a cabo una síntesis “a la carta”, es decir, modificando las relaciones molares de alguno/s de los reactivo/s y/o precursores, obteniéndose la fase zeolítica deseada (Forbes y Rees 1995) (figura 3-72).

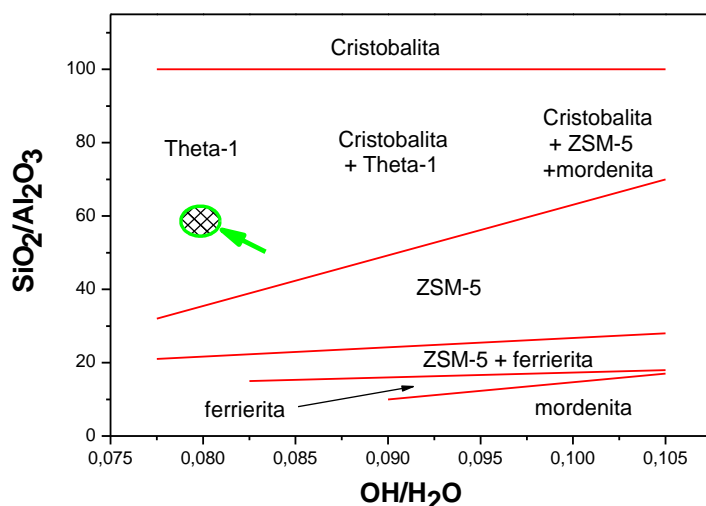


Figura 3-72. Diagrama de fase que aparecen las fases obtenidas en función de la composición del gel de reacción (Forbes y Rees 1995) y señalada la zona correspondiente a nuestras síntesis (verde).

A lo largo de la presente memoria, los resultados presentados corresponden a un conjunto de síntesis en las que la relación Si/Al y la OH/H₂O se mantiene constante en todo momento (zona de color verde señalada en la figura 3-72). Las únicas modificaciones efectuadas han sido la naturaleza de la fuente de silicio y del líquido iónico.

El LI puede influenciar la velocidad de hidrólisis y la organización de los componentes de la mezcla (como veremos en el capítulo IV). No se espera que se produzca una interacción química con alguno de los componentes que pudiera provocar un cambio en sus

relaciones molares. Por lo tanto, podemos decir que con la simple modificación de la longitud de la cadena alifática del catión del líquido iónico, podemos seleccionar voluntariamente el producto que se obtendrá al final del proceso de síntesis.

Al igual que las muestras anteriores, la muestra ANZ55 se sometió a estudio mediante resonancia magnética nuclear de ^{13}C de sólido. Los resultados no hacen más que evidenciar la presencia del catión orgánico retenido en sus poros, así como la correcta asignación de las señales efectuada en apartados anteriores. En la figura 3-73 se presentan los espectros de ^{13}C -RMN correspondientes a las muestras ANZ13 y ANZ55.

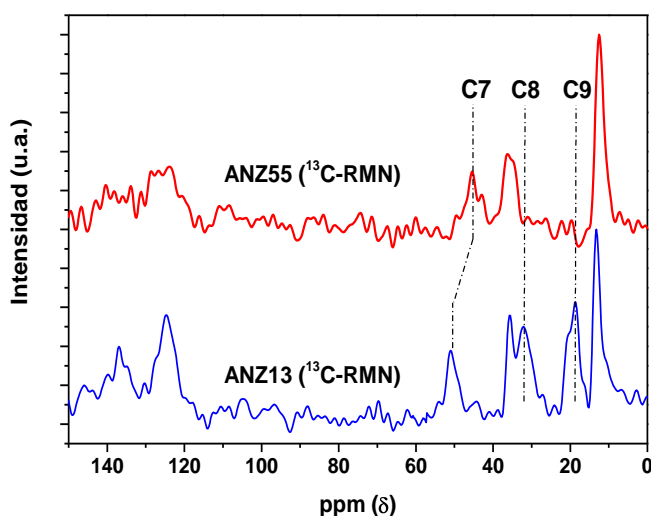


Figura 3-73. Espectros ^{13}C -RMN de las ANZ13 (●) y ANZ55 (●)

En estos espectros se observa la ausencia, de las señales correspondientes a los carbonos C8 ($\delta=32.1$ ppm) y C9 ($\delta=20.6$ ppm) correspondientes a los dos carbonos intermedios de la cadena butílica (tabla 3-8). Además, la posición correspondiente al carbono C7

experimenta un desplazamiento hacia δ menores (de 50 ppm a 45.5 ppm). Dicho desplazamiento hace pensar en un cambio en la forma en que interactúa el catión etil-metilimidazol con el esqueleto zeolítico tipo TON respecto de la forma con la que lo hacía el catión butil-metilimidazol con el esqueleto tipo MFI.

Un estudio pormenorizado de la zona espectral comprendida entre 3800 y 2800 cm^{-1} del espectro de infrarrojo de la muestra ANZ55 (figura 3-74) permite apreciar las bandas correspondientes a los enlaces O-H característicos de las zeolitas.

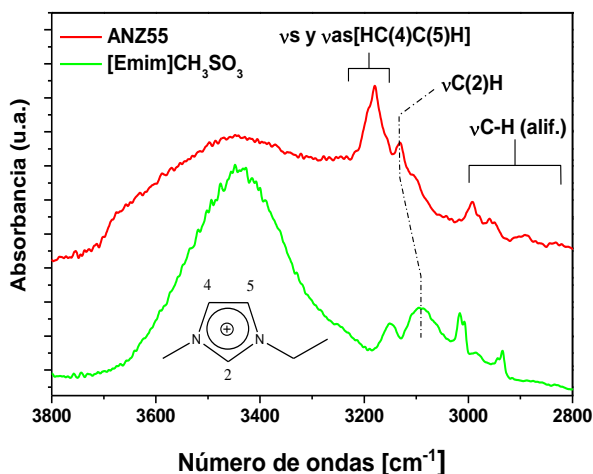


Figura 3-74. Espectros de IR del [Emim]CH₃SO₃ (●) y de la muestra ANZ55 (●)

Además se observa una señal a 3179 cm^{-1} con un hombro a 3192 cm^{-1} que se asigna a las tensiones simétricas y asimétricas de los enlaces C-H de los carbonos vecinos C4 y C5 del anillo. Si bien estas bandas aparecen en el rango que aparece en bibliografía (3125 y 3164 cm^{-1} (Dieter, *et al.* 1988) y 3150-3200 cm^{-1} (Hofft *et al.* 2008)), experimentan un desplazamiento hacia frecuencias mayores con respecto a la señal observada en el líquido iónico puro (3093 cm^{-1}).

La banda que aparece a 3132 cm^{-1} en la muestra ANZ55 se asigna a la tensión del enlace C-H del carbono 2 del anillo y que aparece a frecuencias mayores respecto de la que aparece en el líquido iónico puro (3093 cm^{-1}) y aquella que aparece en bibliografía (3118 cm^{-1} (Dieter, *et al.* 1988) y 3106 cm^{-1} (Hofft, *et al.* 2008)). El resto de bandas se asignan a las diferentes tensiones de los enlaces C-H de los grupos CH_3 y del único grupo CH_2 presente (Dieter, *et al.* 1988; Jeon, *et al.* 2008).

Los estudios llevados a cabo mediante espectroscopía de infrarrojos y resonancia magnética nuclear de la muestra ANZ55 nos permite afirmar de manera inequívoca que el catión orgánico no solamente se encuentra en el material zeolítico, sino que además éste se encuentra formando parte del mismo, dando lugar a la obtención de híbridos orgánico-inorgánico al que ya habíamos hecho referencia.

La morfología de las muestras ANZ53 y ANZ55 es muy distinta la una de la otra. Mientras que la muestra ANZ53 en su mayor parte está formada por agregados esféricos de entre 10-20 micras de diámetro (figura 3-75a), constituidos todos ellos por un conglomerado de partículas prismáticas de base cuadrada de 1 micra de lado (figura 3-75b); en la muestra ANZ55 encontramos partículas de diferentes morfologías, entre las que predomina claramente la forma oval (figura 3-75c). Se puede observar que son en realidad conglomerados de cristales prismáticos de menor tamaño (figura 3-75d).

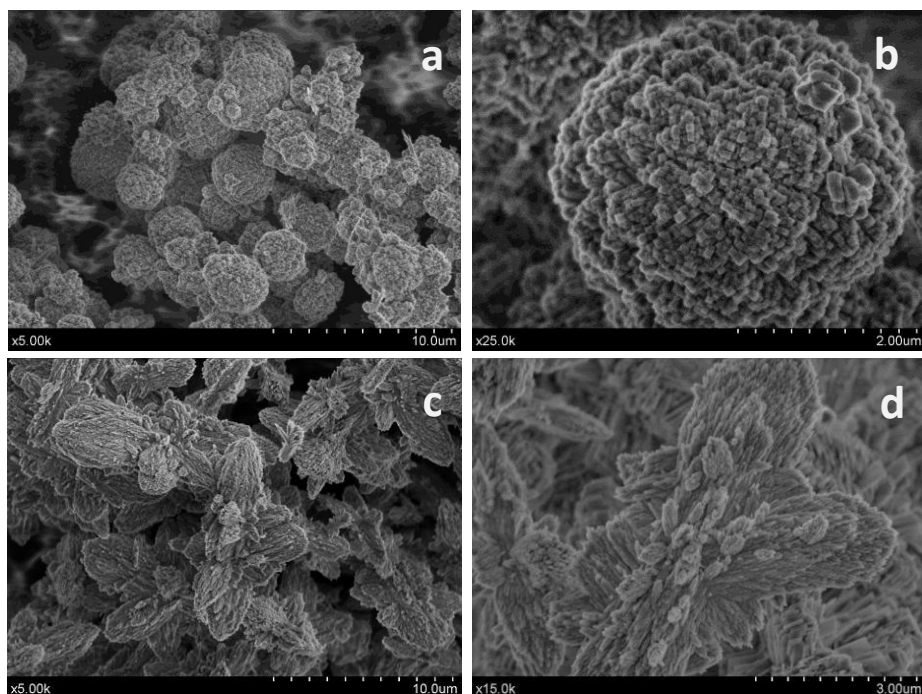


Figura 3-75. Micrografías de las muestras ANZ53 (a, b) y ANZ55 (c, d).

5. INFLUENCIA DE LA AGITACIÓN:

Se podría decir que un tratamiento de cristalización hidrotermal de una zeolita convencional consta de una serie de etapas claves: (a) la formación de una solución de aluminosilicatos y/o la precipitación de un gel precursor amorfo (b) tratamiento presíntesis del medio de reacción (envejecimiento, termostatzado, homogeneización, siembra...) y (c) cristalización de la zeolita propiamente dicha mediante calentamiento de la mezcla de reacción a elevada temperatura (bien sea la solución de aluminosilicatos o de las partículas de gel dispersas en el sobrenadante) (Subotic y Bronic 2003)

En capítulos anteriores se detalló de forma pormenorizada el procedimiento de la síntesis utilizado en la obtención de las diferentes zeolitas. Así, en un primer momento (desde la misma adición de los reactivos hasta su transvase al reactor de teflón transcurridas dos horas a 35°C computadas desde la adición de la fuente de silicio), la agitación del sistema se hacía prácticamente imprescindible para asegurarnos que la etapa “a”, mencionada en el apartado anterior, tuviera lugar en un medio lo más homogéneo posible. Evitamos de esta forma que se generen gradientes en las concentraciones de alguno de los participantes en el proceso y la consiguiente desviación de las condiciones de síntesis experimentales respecto de aquellos parámetros de síntesis que se pretendían en un principio.

Tras su “envejecimiento” (etapa “b”), el medio de reacción; consistente en una disolución de color blanquecino lechoso, homogéneo y de una cierta consistencia, es transferido al reactor de teflón para proceder a su tratamiento hidrotermal correspondiente (etapa “c”).

Es en esta última etapa, donde se introduce una nueva variable en la síntesis. En el presente apartado estudiamos el efecto que tiene la agitación durante el tratamiento hidrotermal. Existen diversos estudios en los que se pone de manifiesto que la agitación durante el tratamiento hidrotermal es un factor clave que no sólo va a controlar el tamaño de partícula del material (Bohstrom *et al.* 2014; Kosuge *et al.* 2004), sino que además determina su mesoporosidad (Zhou *et al.* 2013).

De los dos tipos de agitación posibles:

- a) Agitación con la ayuda de un agitador magnético.
- b) Agitación mediante “tumbling” o volteo continuo del reactor.

Será este último por el que nos decantemos en nuestras síntesis.

Se procede a continuación a exponer los resultados obtenidos en los procesos de síntesis y se compararán con aquellos que han sido ya descritos hasta ahora en ausencia de tal agitación. Como se comentó en el capítulo II, con objeto de clarificar la exposición, la notación de las distintas muestras que han sido sometidas a agitación será exactamente la misma que sus homólogas sin agitación añadiéndoles al nombre el sufijo “A”; entendiéndose como homólogas aquellas muestras que han sido previamente obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales.

5.1. ANZ0A y ANZ20A:

Comenzamos este apartado poniendo de manifiesto los resultados obtenidos cuando se utiliza la agitación en ausencia de líquido iónico y TEOS (ANZ0A) y Aerosil® (ANZ20A) como fuentes de silicio.

La aplicación de agitación en la síntesis homóloga a la ANZ0 da como resultado un sólido blanco y pulverulento de grano muy fino

(ANZ0A) sin encontrar rastros de formación de algún tipo de monolito como había ocurrido con anterioridad. Se evidencia de esta forma que con la agitación hemos logrado que la homogeneidad del medio de reacción se mantenga en el transcurso del tratamiento hidrotermal, impidiéndose así la formación de conglomerados.

El análisis por difracción de rayos X de la muestra, nos indica que este material está formado por una mezcla de cuarzo (PDF 00-033-1161), ZSM-5 (ICSD 98-002-8798) y mordenita (ICSD 98-007-7605). Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras ANZ0 (figura 3-34) y ANZ0A (Figura 3-76) presentan dos grandes diferencias, además de las fases presentes en cada uno de ellos.

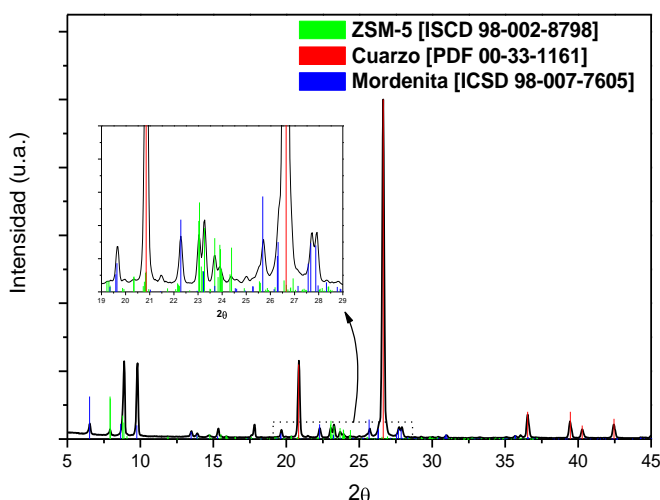


Figura 3-76. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra ANZ0A.

En primer lugar se observa que la proporción de fase amorfa presente es superior en la muestra ANZ0. En segundo lugar, la relación [óxidos de silicio-fase zeolítica] resultando ser superior en la muestra ANZ0A. Estimaciones semicuantitativas efectuadas sobre sendos

diagramas nos indican que para el caso de la muestra ANZ0 la relación es 25% SiO_2 - 75% MFI, mientras que para la muestra ANZ0A se encuentra un 70% SiO_2 - 20% MFI-10% MOR.

Aunque es cierto que en la muestra ANZ0 la fracción amorfa no se ha tenido en cuenta en la cuantificación, también lo es que la tendencia prácticamente se invierte. Se observa que la agitación del medio inhibe la formación de la zeolita, al mismo tiempo que favorece la formación de diferentes fases cristalinas de SiO_2 , estructuras estas últimas que carecen de las cavidades y canales característicos de las estructuras zeolíticas.

En vista del resultado anterior se podría plantear en un primer momento como hipótesis que la agitación inhibe la obtención de fases zeolíticas en ausencia de un agente director de estructura. Sin embargo, se observan los datos obtenidos por difracción de rayos X de la muestra generada a partir de Aerosil® (ANZ20A), nos damos cuenta que es incorrecta dicha aseveración (figura 3-77).

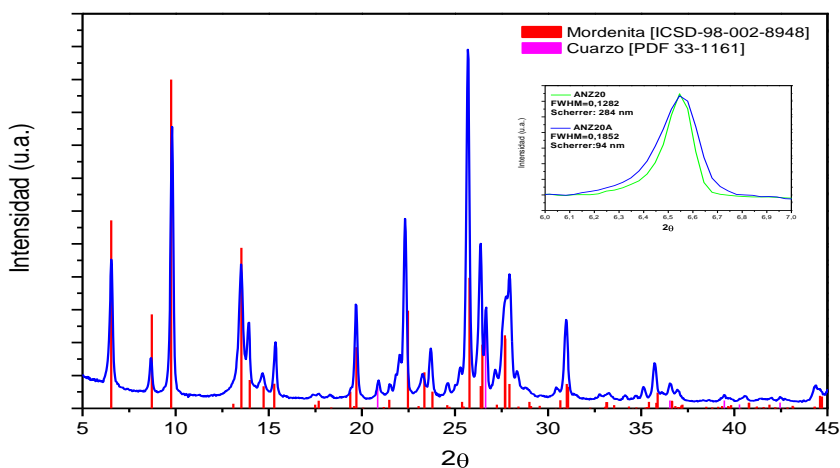


Figura 3-77. Diagrama de difracción de la muestra ANZ20A. Detalle de la reflexión (110) de las muestras ANZ20 (●) y ANZ20A (●).

Su diagrama de difracción nos indica que de nuevo obtenemos mordenita [ICSD-98-002-8948] con una pequeña proporción de cuarzo [PDF 33-1161]. En cambio, sí se observa una modificación considerable en lo que a la anchura de las señales se refiere (figura 62b). Así, tomando la reflexión (110), que aparece a $2\theta=6,539^\circ$, el cálculo de tamaño de cristalito por el método Scherrer, arroja unos resultados bien distintos para la muestra ANZ20 ($D_{(110)}=284$ nm) y para la muestra ANZ20A ($D_{(110)}=94$ nm).

El refinamiento de los parámetros de red de ambas muestras mediante el método Le Bail (figura 3-78) no revela variaciones significativas de los mismos. En el caso más extremo dicha diferencia es de 17 milésimas de Å, como se observa en la tabla 3-15.

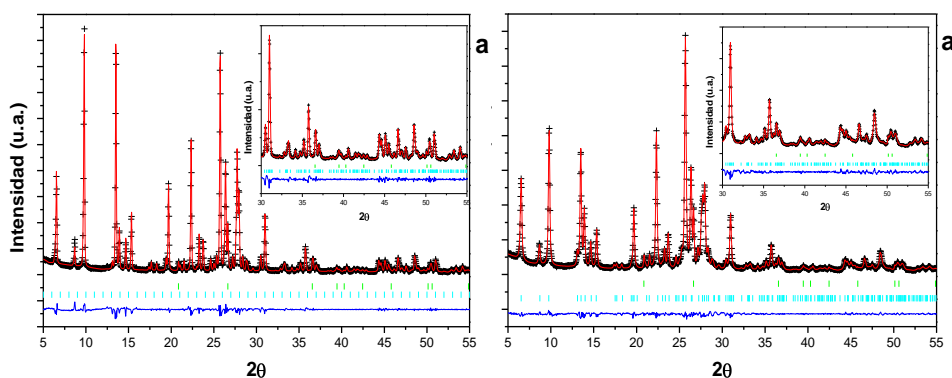


Figura 3-78. Diagramas de difracción de las muestras ANZ20 (a) y ANZ20A (b) (+) junto con el resultado del ajuste (línea roja), diferencia (línea azul) y difracciones esperadas (marcas de color verde (Qz) y cian (MOR)).

Tabla 3-15. Parámetros reticulares calculados de las muestras ANZ20 y ANZ20A.

| | ANZ20 | ANZ20A |
|--------------|------------|-----------|
| a (Å) | 18,0926 | 18,084(3) |
| b (Å) | 20,4238(6) | 20,445(3) |
| c(Å) | 7,5007(2) | 7,517(1) |

Las imágenes tomadas a 5000 aumentos en el microscopio electrónico de ambas muestras permiten su diferenciación en cuanto al tamaño de partículas se refiere (figura 3-79a). Como se comentó anteriormente, la muestra ANZ20 está constituida por partículas con un tamaño que oscila entre las 10 y las 20 micras, cada una de las cuales está conformada por un conglomerado de cristales prismáticos (entre las 0,1 y 0,8 micras de tamaño) que se disponen todos ellos en una misma dirección interrumpiéndose su crecimiento abruptamente. Ahora encontramos que la muestra ANZ20A de nuevo presenta un esquema microestructural muy similar pero a menor escala, es decir, ahora las partículas de mayor tamaño tienen un diámetro en torno a las 3-6 micras y están constituidas por nanocristales con tamaños comprendidos entre los 50-100 nm. (figura 3-79b).

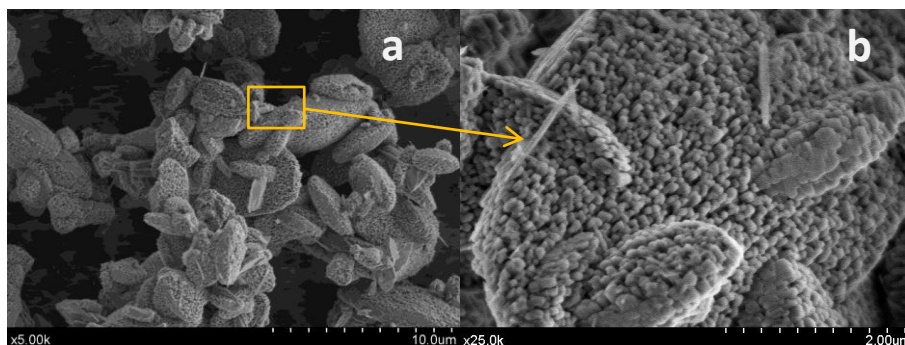


Figura 3-79. Microfotografías SEM de la muestra ANZ20A.

Como se reporta en bibliografía (Zhou, *et al.* 2013) es evidente que tanto micro como mesoporosidad están claramente influenciadas al aplicar la agitación durante el tratamiento hidrotermal. Muestra de ello son los resultados obtenidos por fisisorción para ambas muestras. Mientras que la muestra ANZ20 presenta una superficie de $220 \text{ m}^2/\text{g}$, la ANZ20A dobla su superficie específica ($417 \text{ m}^2/\text{g}$).

5.2. ANZ13A:

La primera diferencia que se observa al introducir la agitación durante el tratamiento hidrotérmal en la síntesis con TEOS y [Bmim]CH₃SO₃ se hace evidente en el mismo momento de la retirada de la muestra del reactor de teflón. Desaparece cualquier vestigio de material conglomerado o de algún tipo de estructura monolítica como sucedía anteriormente. Se obtiene un material conformado por un polvo muy fino, perfectamente homogéneo y que presenta una leve coloración marrón que desaparece en el filtrado y lavado del mismo.

Dicha homogeneidad se hace patente tan sólo a escala macroscópica ya que el diagrama de difracción de rayos X correspondiente (figura 3-80) nos indica que se trata de un material bifásico que presenta las reflexiones características de la ZSM-5 (ICSD 98-002-8798) junto a la fase theta-1 (ICSD-98-002-8760) en una relación de 95%-5% respectivamente.

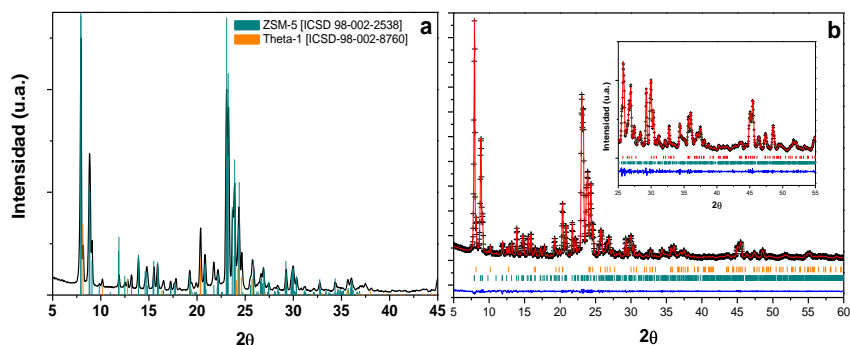


Figura 3-80. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra ANZ13A: (a) interpretación (b) ajuste (línea roja), diferencia (línea azul) y difracciones esperadas (marcas de color verde ZSM-5 y naranja Theta-1).

De nuevo encontramos claras evidencias de la presencia del catión orgánico en nuestro material final. Si comparamos los espectros de infrarrojos en la región espectral comprendida entre 3800 – 2800

cm^{-1} , no se aprecian diferencias en lo que a $\nu\text{C-H}$ se refiere, a excepción de la banda de 2852cm^{-1} asignada a la $\nu_{\text{ss}}(\text{CH}_2)$ (Jeon, *et al.* 2008) que no aparece en el caso de la muestra ANZ13A (figura 3-81). Además es reseñable la disminución de la intensidad que experimenta la banda de $\nu\text{O-H}$ de la zeolita. Quedando casi completamente enmascarada por la señal de los grupos OH del agua.

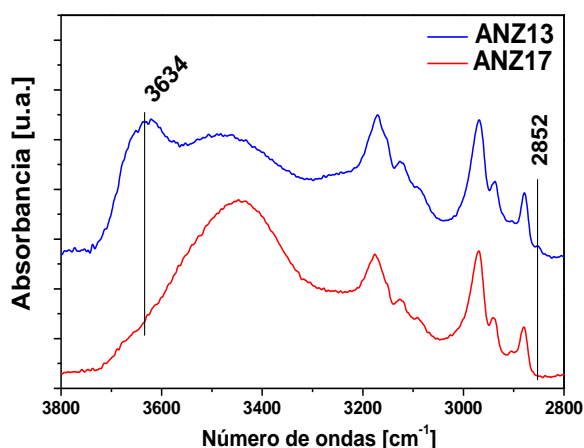


Figura 3-81. Espectros de IR de las muestras ANZ13 (●) y ANZ13A (●)

El análisis termogravimétrico nos indica que la pérdida de peso a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ es de un 9,1 %, inferior en un 1,8 % a la que presentaba la ANZ13 (figura 3-82). Dicha variación no se debe a una menor presencia de líquido iónico ya que las pérdidas de peso en ambas muestras son idénticas en el rango de temperatura en la que se ha atribuido la combustión del líquido iónico. La principal diferencia entre ambas muestras tiene que ver más bien con su comportamiento a bajas temperaturas, entendiéndose como tales aquellas que están por debajo de los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

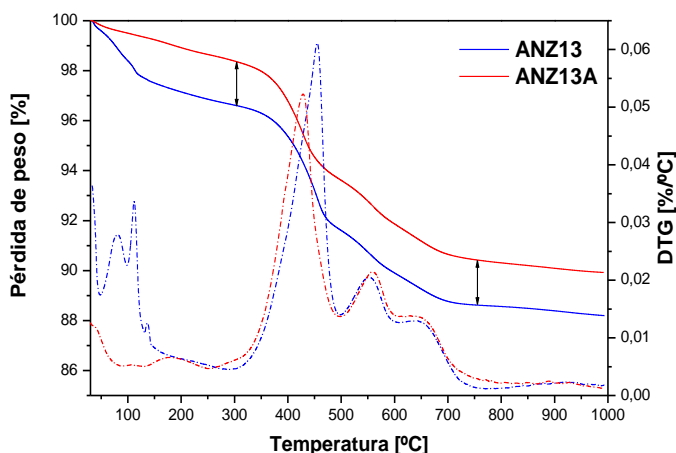


Figura 3-82. Análisis termogravimétricos (líneas continuas) y su derivada (líneas discontinuas) correspondiente a las muestras ANZ13 (●) y ANZ13A (●).

Mientras que en la muestra ANZ13 se pueden observar las diferentes pérdidas correspondientes al etanol y al agua adsorbida en la zeolita, en la curva DTG de la muestra ANZ13A tan sólo aparecen dos señales anchas y tenues centradas en 110 °C la primera y en 180 °C la segunda. La primera de ellas se atribuye a la pérdida del agua superficial más débilmente unida a la zeolita y la segunda podría deberse a la pérdida del agua que se encuentra más fuertemente ligada a la misma. Ítem más, la combustión del líquido iónico en la ANZ13A comienza 30 °C antes que en la muestra ANZ13, indicando un posible debilitamiento de la interacción LI-Zeolita; debido al hecho de que las moléculas de agua se encuentran en este caso interaccionando en mayor medida con la zeolita, inhibiendo la interacción que tiene lugar con el líquido iónico.

El comportamiento térmico de la muestra ANZ13A resulta ser muy distinto al que presentaba la muestra ANZ13 a tenor de los resultados obtenidos en su análisis mediante termodifracción. Se observa que la estabilidad térmica de la muestra resulta ser inferior a su

homóloga sin agitación. Mientras que la muestra ANZ13 se mantenía prácticamente inalterada hasta los 700 °C, la muestra ANZ13A empieza a dar signos de alteración en torno a los 300 °C (disminución de las intensidades relativas de las difracciones entre 20-30°). Eso sí, se mantiene prácticamente sin modificaciones ulteriores hasta los 1000 °C, sin signo de colapso de la estructura zeolítica en ningún momento (figura 3-83).

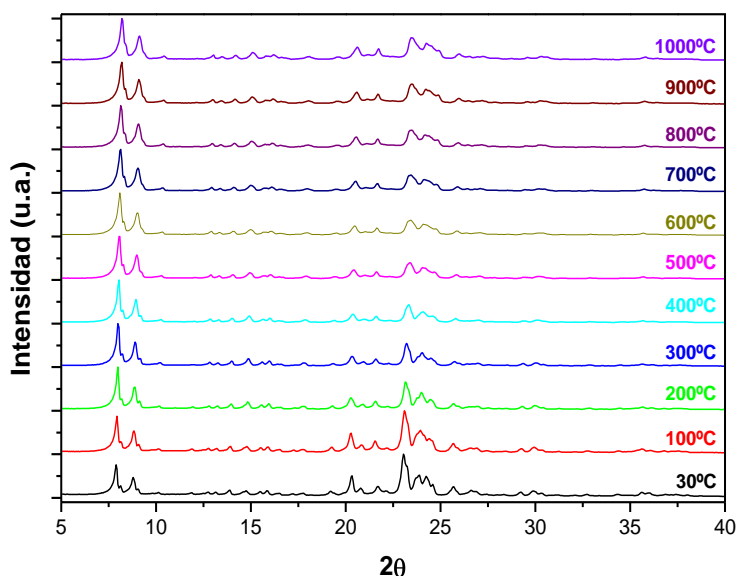


Figura 3-83. Termodifracción de la muestra ANZ13A.

En las microfotografías correspondientes a la muestra ANZ13A se pueden diferenciar dos morfologías perfectamente diferenciadas. Mayoritariamente encontramos partículas prismáticas atribuibles a la zeolita ZSM-5 con una distribución de tamaños muy amplia que va desde los 100 nm hasta varias decenas de micras (figura 3-84a).

Encontramos además zonas en las que junto a estas partículas prismáticas, crecidas unas sobre otras, aparecen unas nuevas con una

morfología alargada y que no presentan bordes ni aristas como las anteriores (figura 3-84b) atribuibles a la zeolita theta-1. Imágenes tomadas a mayores aumentos nos permiten ver que estas últimas están en realidad constituidas por pequeños cristallitos aciculares dispuestos todos ellos en paralelo (figura 3-84c). Dicha asociación da lugar a las partículas anteriormente mencionadas.

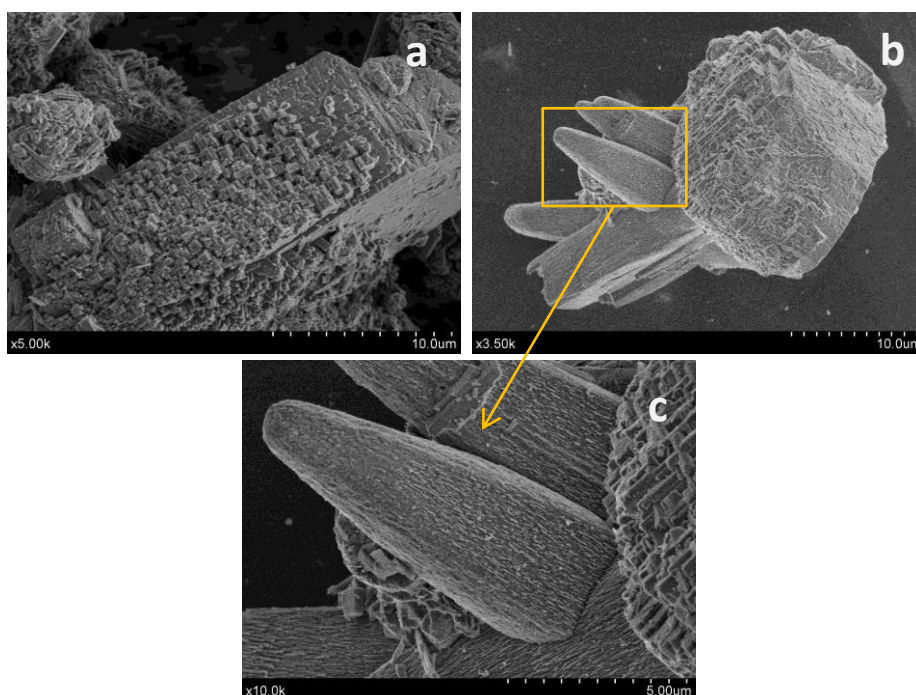


Figura 3-84. Microfotografías SEM de la muestra ANZ13A.

5.3. ANZ8A:

La agitación durante el tratamiento hidrotermal de la muestra obtenida a partir de Aerosil® en este caso da lugar a la obtención de cuarzo junto con la zeolita beta, como así lo demuestra su diagrama de difracción (figura 3-85).

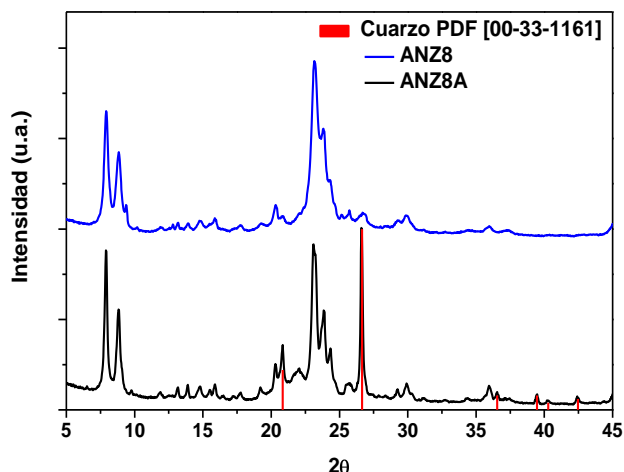


Figura 3-85. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras ANZ8 (●) y ANZ8A (●).

Al comparar los diagramas de difracción de las muestras ANZ8 y ANZ8A, es posible apreciar una mayor definición (menor FWHM) en las reflexiones en esta última, lo que indica un aumento en los tamaños de cristalito.

Las microfotografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido muestran las mismas partículas esféricas dispersas que se obtenían en el caso anterior, con un tamaño promedio similar en ambos casos de entre 2-10 micras de diámetro (figura 3-86a). Sin embargo, se encuentra que la morfología superficial de muchas de estas partículas se modifica sustancialmente; si bien se pueden encontrar las pequeñas esferas tapizadas por pequeños cristales aciculares muy finos que ya viéramos en las muestras ANZ8 y ANZ16 (figura 3-86b y 3-86c), adicionalmente es posible encontrar numerosas de estas esferas cuya superficie se encuentra recubierta por cristales que presentan una microestructura prismática, junto con otras partículas de morfología diversa (figura 3-86d).

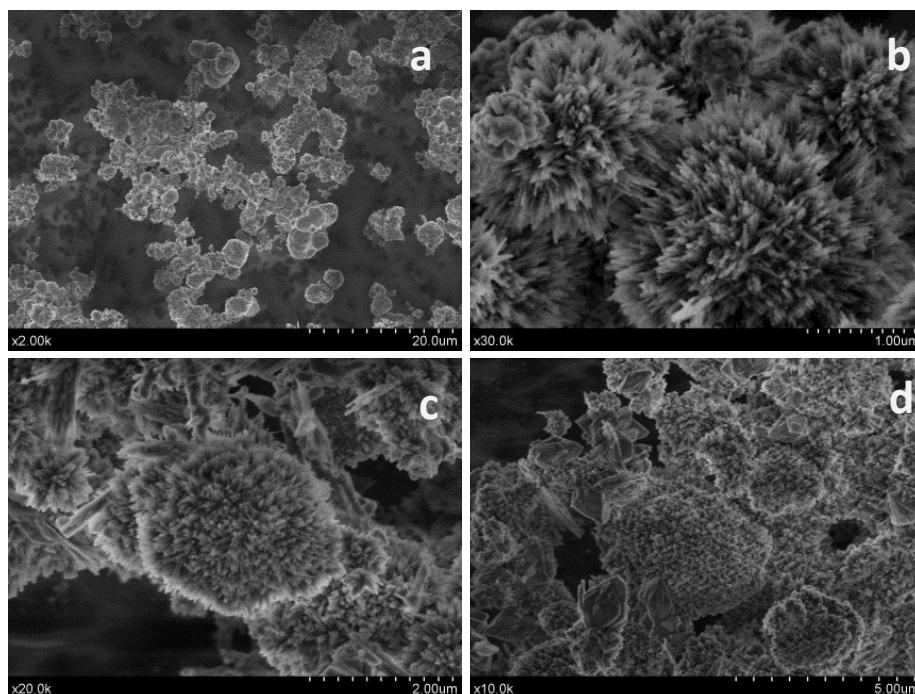


Figura 3-86. Micrografías SEM de la muestra ANZ8A.

Por todo lo descrito en este apartado podemos concluir que la agitación de los reactores durante el tratamiento hidrotermal provoca un aumento de la homogeneidad macroscópica del material final obtenido (muestras en forma de polvo y total ausencia de monolitos) y a su vez a un aumento de la heterogeneidad en lo referente a las fases obtenidas y morfologías presentes. Este último efecto se achaca a una continua inestabilidad de las micelas formadas así como a una disminución en la velocidad de cristalización de la estructura zeolítica. Estas hipótesis se pueden comprobar aumentando el tiempo de cristalización y/o la disminución de la velocidad de agitación. No obstante, ninguno de estos parámetros ha sido objeto de estudio en este trabajo de tesis doctoral, quedando como uno de los parámetros a estudiar en un futuro próximo.

6. **BIBLIOGRAFÍA:**

Aiello, R.; Crea, F.; Nastro, A.; Subotic, B. y Testa, F. Influence of cations on the physicochemical and structural-properties of aluminosilicate gel precursors. 1. Chemical and thermal-properties. Zeolites, Nov-Dec 1991, 11(8), 767-775.

Aly, H. M.; Moustafa, M. E. y Abdelrahman, E. A. Synthesis of mordenite zeolite in absence of organic template. Advanced Powder Technology, 2012, 23(6), 757-760.

Baerlocher, C. y Mccusker, L. B. 1996, Database of Zeolite Structures. In.: Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC).

Bai, G.; Lopes, A. y Bastos, M. Thermodynamics of micellization of alkylimidazolium surfactants in aqueous solution. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2008, 40(10), 1509-1516.

Bajpai, P. K. Synthesis of mordenite type zeolite. Zeolites, 1986, 6(1), 2-8.

Bohstrom, Z.; Arstad, B. y Lillerud, K. P. Preparation of high silica chabazite with controllable particle size. Microporous and Mesoporous Materials, Sep 2014, 195, 294-302.

Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; Mcmath, S. E. J. y Nieuwenhuyzen, M. Small-angle X-ray scattering studies of liquid crystalline 1-alkyl-3-methylimidazolium salts. Chemistry of Materials, Feb 2002, 14(2), 629-635.

Calvar, N.; Gonzalez, B.; Gomez, E. y Dominguez, A. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water+1-Butyl-3-methylimidazolium Methylsulfate and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa. Journal of Chemical and Engineering Data, Mar 2009, 54(3), 1004-1008.

Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A. y Welton, T. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001 2001, 3(23), 5192-5200.

Cang, H.; Li, J. y Fayer, M. D. Orientational dynamics of the ionic organic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium nitrate. *Journal of Chemical Physics*, Dec 2003, 119(24), 13017-13023.

Castells, J. y Camps, F. 1978. *Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos: Resolución de problemas. T. 2. Vol. 2.* Edtion ed.: Alhambra. ISBN 9788420502076.

Chen, L.; Zhu, S. Y.; Wang, Y. M. y He, M.-Y. One-step synthesis of hierarchical pentasil zeolite microspheres using diamine with linear carbon chain as single template. *New Journal of Chemistry*, 2010, 34(10), 2328-2334.

Cheng, Y.; Liao, R. H.; Li, J. S.; Sun, X. Y. y Wang, L. J. Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. *Journal of Materials Processing Technology*, Sep 12 2008, 206(1-3), 445-452.

Danten, Y.; Cabaço, M. I. y Besnard, M. Interaction of Water Highly Diluted in 1-Alkyl-3-methyl Imidazolium Ionic Liquids with the PF₆⁻ and BF₄⁻ Anions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009/03/26 2009, 113(12), 2873-2889.

Davis, M. E. y Lobo, R. F. Zeolite and molecular-sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, Jul-Aug 1992, 4(4), 756-768.

Deng, F.; Yue, Y. y Ye, C. H. Observation of nonframework Al species in zeolite beta by solid-state NMR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, Jul 1998, 102(27), 5252-5256.

Dieter, K. M.; Dymek, C. J.; Heimer, N. E.; Rovang, J. W. y Wilkes, J. S. Ionic structure and interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-aluminum chloride molten salts. *Journal of the American Chemical Society*, 1988/04/01 1988, 110(9), 2722-2726.

Domańska, U. y Marciniak, A. Experimental liquid–liquid equilibria of 1-methylimidazole with hydrocarbons and ethers. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 238(2), 137-141.

Dupont, J. y Suarez, P. a. Z. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(21), 2441-2452.

Dupont, J.; Suarez, P. a. Z.; De Souza, R. F.; Burrow, R. A. y Kintzinger, J. P. C-H- π interactions in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetraphenylborate molten salt: Solid and solution structures. *Chemistry-a European Journal*, Jul 3 2000, 6(13), 2377-2381.

Engelhardt, G. y Michel, D. 1987.

High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites. edited by John Wiley And Sons. Edition ed. Chichester: John Wiley and Sons. 485 p. ISBN 0-471-91597-1

Epping, J. D. y Chmelka, B. F. Nucleation and growth of zeolites and inorganic mesoporous solids: Molecular insights from magnetic resonance spectroscopy. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Jun 2006, 11(2-3), 81-117.

Flanigen, E. M.; Khatami, H. y Szymansk.Ha Infrared structural studies of zeolite frameworks

Advances in Chemistry Series, 1971, (101), 201-&.

Forbes, N. R. y Rees, L. V. C. The synthesis of ferrierite, ZSM-5, and Theta-1 in the presence of diethanolamine: Experimental. *Zeolites*, 1995, 15(5), 444-451.

Froba, A. P.; Lehmann, J.; Rausch, M.; Leipertz, A. y FroiBa, A. Densities and Excess Molar Volumes for Binary Mixtures of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate with Solvents. *Journal of chemical & engineering data*, 2010, 55(9), 4068-4074.

Geidel, E.; Bohlig, H.; Peuker, C. y Pilz, W. 1991. *Approximate assignment of vibrational frequencies of NaX framework*. edited by G. Ohlmann, H. Pfeifer

yR. Fricke. Edition ed. Amsterdam: Elsevier Science Publ B V. 511-519 p. ISBN 0-444-89088-2.

Guo, C.; Fang, H.; Huang, R.-Y.; Xu, H.; Wu, G.-H. y Ye, S.-Y. Intermolecular interactions in binary system of 1-methylimidazole with methanol: A volumetric and theoretical investigation. *Chemical Physics Letters*, (0).

Hanke, C. G. y Lynden-Bell, R. M. A simulation study of water-dialkylimidazolium ionic liquid mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, Oct 2 2003, 107(39), 10873-10878.

Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Mcmath, S. E. J.; Bowron, D. T. y Soper, A. K. Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction. *Journal of Chemical Physics*, Jan 1 2003, 118(1), 273-278.

Harvey, G. D. G., L. D. Zeolite Synthesis. In M. L. Robson Occelli, H.E. ed. Washintong, DC: American Chemical Society, 1989, vol. 398, p. 49-65.

Hofft, O.; Bahr, S. y Kempter, V. Investigations with Infrared Spectroscopy on Films of the Ionic Liquid EMIM Tf₂N. *Langmuir*, Oct 2008, 24(20), 11562-11566.

Huang, S.; Liu, X.; Yu, L.; Miao, S.; Liu, Z.; Zhang, S.; Xie, S. y Xu, L. Preparation of hierarchical mordenite zeolites by sequential steaming-acid leaching-alkaline treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 191(0), 18-26.

Jansen, J. C.; Van Der Gaag, F. J. y Van Bekkum, H. Identification of ZSM-type and other 5-ring containing zeolites by i.r. spectroscopy. *Zeolites*, 1984, 4(4), 369-372.

Jeon, Y.; Sung, J.; Seo, C.; Lim, H.; Cheong, H.; Kang, M.; Moon, B.; Ouchi, Y. y Kim, D. Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, Apr 17 2008, 112(15), 4735-4740.

Joshi, M. S.; Choudhari, A. L. y Kanitkar, R. Synthesis of analcime-type zeolite from natural stilbite by hydrothermal method. *Crystal Research and Technology*, 1983 1983, 18(11), 1347-1351.

Knight, C. T. G. y Kinrade, S. D. Comment on "Identification of Precursor Species in the Formation of MFI Zeolite in the TPAOH-TEOS-H₂O System". *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002/03/01 2002, 106(12), 3329-3332.

Kosuge, K.; Sato, T.; Kikukawa, N. y Takemori, M. Morphological Control of Rod- and Fiberlike SBA-15 Type Mesoporous Silica Using Water-Soluble Sodium Silicate. *Chemistry of Materials*, 2004/03/01 2004, 16(5), 899-905.

Le Bail, A. y Smrcok, L. Ab initio structure determination of 3,4-diaminopyridin-1-ium dihydrogen phosphate. *Powder Diffraction*, Dec 2011, 26(4), 321-325.

Lippmaa, E.; Magi, M.; Samoson, A.; Engelhardt, G. y Grimmer, A. R. Structural studies of silicates by solid-state high-resolution Si-29 NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 1980 1980, 102(15), 4889-4893.

Lippmaa, E.; Mägi, M.; Samoson, A.; Tarmak, M. y Engelhardt, G. Investigation of the Structure of Zeolites by Solid-state High-Resolution ²⁹Si NMR Spectroscopy. *Journal of American Chemical Society*, 1981, 103(17), 4992-4996.

Lok, B. M.; Cannan, T. R. y Messina, C. A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. *Zeolites*, 1983, 3(4), 282-291.

Ma, Y. C.; Xu, Y. P.; Wang, S. J.; Wang, B. C.; Tian, Z. J.; Yu, J. Y. y Lin, L. W. Synthesis of sodalite in room-temperature ionic liquid. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, Apr 2006, 27(4), 739-741.

Mafra, L.; Vidal-Moya, J. A. y Blasco, T. Chapter Four - Structural Characterization of Zeolites by Advanced Solid State NMR Spectroscopic Methods. In A. Webb Graham ed. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. Academic Press, 2012, vol. Volume 77, p. 259-351.

Mao, Y.; Zhou, Y.; Wen, H.; Xie, J.; Zhang, W. y Wang, J. Morphology-controlled synthesis of large mordenite crystals. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(7), 3295-3301.

Martin, A.; Ivanova, S.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A. y Odriozola, J. A. Synthesis of ionic liquid templated zeolite like structures. In E. M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. A. Jacobs, J. A. Martens y P. Ruiz eds. *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts: Proceedings of the 10th International Symposium*. 2010, vol. 175, p. 597-600.

Mele, A.; Romano, G.; Giannone, M.; Ragg, E.; Fronza, G.; Raos, G. y Marcon, V. The local structure of ionic liquids: Cation-cation NOE interactions and internuclear distances in neat BMIM BF₄ and BDMIM - BF₄. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006 2006, 45(7), 1123-1126.

Mignoni, M. L.; De Souza, M. O.; Pergher, S. B. C.; De Souza, R. F. y Bernardo-Gusmao, K. Nickel oligomerization catalysts heterogenized on zeolites obtained using ionic liquids as templates. *Applied Catalysis a-General*, Feb 10 2010, 374(1-2), 26-30.

Mohamed, M. M.; Salama, T. M.; Othman, I. y Ellah, I. A. Synthesis of high silica mordenite nanocrystals using o-phenylenediamine template. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 84(1-3), 84-96.

Narayanan, S.; Sultana, A.; Krishna, K.; Mériaudeau, P. y Naccache, C. Synthesis of ZSM-5 type zeolites with and without template and evaluation of physicochemical properties and aniline alkylation activity. *Catalysis Letters*, 1995/03/01 1995, 34(1-2), 129-138.

Ozawa, R.; Hayashi, S.; Saha, S.; Kobayashi, A. y Hamaguchi, H. Rotational isomerism and structure of the 1-butyl-3-methylimidazolium cation in the ionic liquid state. *Chemistry Letters*, Oct 5 2003, 32(10), 948-949.

Persson, A. E.; Schoeman, B. J.; Sterte, J. y Otterstedt, J. E. Synthesis of stable suspensions of discrete colloidal zeolite (Na, TPA)ZSM-5 crystals. *Zeolites*, 1995, 15(7), 611-619.

Rojas Núñez, A. E. Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios. Doctoral Universidad Autónoma de Madrid, 2012.

Saha, S.; Hayashi, S.; Kobayashi, A. y Hamaguchi, H. Crystal structure of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. A clue to the elucidation of the ionic liquid structure. *Chemistry Letters*, Aug 5 2003, 32(8), 740-741.

Sano, T.; Wakabayashi, S.; Oumi, Y. y Uozumi, T. Synthesis of large mordenite crystals in the presence of aliphatic alcohol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 46(1), 67-74.

Santos, C. S. y Baldelli, S. Surface orientation of 1-methyl-, 1-ethyl-, and 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate as probed by sum-frequency generation vibrational spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, May 10 2007, 111(18), 4715-4723.

Sarv, P.; Fernandez, C.; Amoureux, J. P. y Keskinen, K. Distribution of tetrahedral aluminium sites in ZSM-5 type zeolites: An Al-27 (Multiquantum) magic angle spinning NMR study. *Journal of Physical Chemistry*, Dec 1996, 100(50), 19223-19226.

Schmidt, J. E.; Deimund, M. A.; Xie, D. y Davis, M. E. Synthesis of RTH-Type Zeolites Using a Diverse Library of Imidazolium Cations. *Chemistry of Materials*, May 2015, 27(10), 3756-3762.

Shiralkar, V. P. y Clearfield, A. Synthesis of the molecular-sieve ZSM-5 without the aid of templates. *Zeolites*, Sep 1989, 9(5), 363-370.

Sivadinarayana, C.; Choudhary, V. R.; Vetrivel, R. y Ganapathy, S. Characterization of silicon sites in monoclinic zeolite ZSM-5 using Si-29 magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) and molecular modelling. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, Dec 1998, 13(3), 175-182.

Suarez, P. a. Z.; Einloft, S.; Dullius, J. E. L.; De Souza, R. F. y Dupont, J. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-

butyl-3-methylimidazolium cation. Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique, Jul-Aug 1998, 95(7), 1626-1639.

Subotic, B. y Bronic, J. Theoretical and Practical Aspects of Zeolite Crystal Growth. In Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado yPrabir K. Dutta eds. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. 2003.

Talaty, E. R.; Raja, S.; Storhaug, V. J.; Dolle, A. y Carper, W. R. Raman and infrared spectra and a initio calculations of C2-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. Journal of Physical Chemistry B, Sep 2 2004, 108(35), 13177-13184.

Trindade, J. R.; Visak, Z. P.; Blesic, M.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. a. P.; Lopes, J. N. C. y Rebelo, L. P. N. Salting-out effects in aqueous ionic liquid solutions: Cloud-point temperature shifts. Journal of Physical Chemistry B, May 2007, 111(18), 4737-4741.

Wang, J. F.; Li, C. X. y Wang, Z. H. Measurement and prediction of vapor pressure of binary and ternary systems containing 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate. Journal of Chemical and Engineering Data, Jul-Aug 2007, 52(4), 1307-1312.

Wickleder, M. S. y Muller, I. ScOH(CH₃SO₃)(2), a basic methanesulfonate of scandium with chain structure. Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences, Jan 2004, 59(1), 33-36.

Yuan, D.; He, D.; Xu, S.; Song, Z.; Zhang, M.; Wei, Y.; He, Y.; Xu, S.; Liu, Z. y Xu, Y. Imidazolium-based ionic liquids as novel organic SDA to synthesize high-silica Y zeolite. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 204, 1-7.

Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A. y Weckhuysen, B. M. In situ spectroscopic investigation of the cobalt-catalyzed oxidation of lignin model compounds in ionic liquids. Green Chemistry, 2011 2011, 13(3), 671-680.

Zhou, M.; Rownaghi, A. A. y Hedlund, J. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite crystals by conventional hydrothermal treatment. Rsc Advances, 2013, 3(36), 15596-15599.

CAPÍTULO IV.
APROXIMACIONES MECANOCUÁNTICAS DE LAS
INTERACCIONES LÍQUIDO IÓNICO-ZEOLITA:

De forma simultánea a las diferentes síntesis de los diferentes materiales obtenidos, se están llevando a cabo una serie de estudios teóricos utilizando para ello cálculos mecanocuánticos. Con ellos se pretende arrojar luz sobre dos aspectos fundamentales. El primero de ellos trata de averiguar cómo se encuentra el líquido iónico en el medio de síntesis justo antes de que dé comienzo la formación de la zeolita propiamente dicha. El segundo pretende llegar a comprender de qué modo interactúa el líquido iónico con el esqueleto zeolítico ya formado y así poder dilucidar como se encuentra confinado el catión orgánico en nuestro material híbrido resultante.

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos en los distintos cálculos efectuados hasta el momento. Lejos de haber concluido, constituye una línea que sigue abierta y que continúa proporcionándonos datos que sin duda facilitan la comprensión de que es lo que está pasando en el proceso de síntesis y el y porqué.

Los cálculos correspondientes a las interacciones entre el LI en medio líquido y los codisolventes presentes en el gel de síntesis inicial se realizaron con la ayuda de la Dra. Regla Ayala Espinar del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla. Los cálculos llevados a cabo con el fin de determinar la organización de las unidades zeolíticas alrededor del líquido iónico se realizaron con la ayuda del Dr Bartolomei Szija, del Technische Universiteit Eindhoven (Eindhoven, Netherlands).

1. SISTEMAS [XBmim] + CODISOLVENTE:

Describimos a continuación los resultados y las conclusiones obtenidas que hacen referencia a las interacciones y al efecto director de estructura en la organización micelar del LI en medio líquido,

teniendo en cuenta interacciones LI-LI y LI – codisolvente, agua o moléculas de etanol. Estas últimas liberadas mediante la síntesis del material zeolítico cuando se utiliza TEOS como fuente de silicio. Este estudio tiene como objetivo comprender como se encuentran en el medio de reacción cuatro de los seis líquidos iónicos utilizados como ADEs: [Bmim]CH₃SO₃, [Bmim]Cl, [Bmim]BF₄ y [Bmim]PF₆.

Como se comentó en la introducción del presente trabajo de investigación, el carácter versátil de los LIs les permite actuar tanto como disolventes como plantillas en la síntesis de diversos materiales inorgánicos. Varios son los ejemplos en los que se describen su uso en la preparación de materiales mesoporosos (Adams *et al.* 2001; Ma *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2009) o en la obtención de zeolitas (Morris 2009; Parnham y Morris 2007; Shayib *et al.* 2011).

La obtención de las zeolitas tipo MFI y BEA a partir de [Bmim]CH₃SO₃ y/o [Bmim]Cl ya ha sido puesta de manifiesto tanto en bibliografía (Martínez Blanes *et al.* 2013; Mignoni *et al.* 2010) como en capítulos anteriores. Así, se ha encontrado que la fuente de silicio condiciona sustancialmente el tipo de esqueleto que se obtiene debido a la formación previa de diferentes complejos organizados que impulsan la formación de diferentes familias de zeolita. En presencia de etanol (liberado en el proceso de hidrólisis del TEOS), el líquido iónico condujo a la formación de MFI, y en su ausencia, se obtuvo el tipo zeolita BEA.

Se establece además que son las interacciones entre el líquido iónico y su entorno químico más inmediato (moléculas de agua y/o etanol) las que determinan que éstos puedan actuar como agente director de estructura (ADE) permitiendo así la formación de

estructuras zeolíticas. Se hace necesario pues, un conocimiento más profundo sobre la naturaleza de tales interacciones.

Tomando en consideración los líquidos iónicos cuyo catión son alquilderivados del imidazolio, se observa que sus propiedades varían sustancialmente. Así, los hay que presentan una total miscibilidad en agua (hidrófilos) y otros que son totalmente inmiscibles (hidrófobos) (Martínez Blanes, *et al.* 2013). Su hidrofobicidad aumenta con la longitud de la cadena alifática sustituyente del catión y con el tamaño del anión. Se ha observado que el [Bmim]PF₆ presenta una menor solubilidad que el [Bmim]BF₄, mientras que los [Bmim]CH₃SO₃ y [Bmim]Cl son totalmente solubles (Bhargava *et al.* 2011; Cammarata *et al.* 2001; Cao *et al.* 2012; Feng y Voth 2010; Ortega *et al.* 2007). Estas diferencias de hidrofobicidad pueden tener importantes implicaciones en cuanto al papel que vayan a desempeñar los LIs como ADE. No es extraño pensar que la elección del anión se considere normalmente como el factor principal que determina las interacciones entre el líquido iónico y el agua u otros codisolventes (Cao, *et al.* 2012).

Otro factor adicional a tener en cuenta es la concentración del codisolvente. En el presente trabajo se comentó anteriormente que a bajas concentraciones el agua forma enlaces de hidrógeno principalmente con los aniones, pero un aumento de su contenido hace que también se formen estos enlaces con los cationes (Hanke y Lynden-Bell 2003; Zhang *et al.* 2008; Zhang *et al.* 2011). Cuando la fracción molar de agua crece aún más (>0,8) se observa una disminución en la cohesión entre cationes y aniones (Feng y Voth 2010; Hanke y Lynden-Bell 2003; Kempter y Kirchner 2010; Schröder *et al.* 2007; Zhang, *et al.* 2008; Zhong *et al.* 2012). En estas condiciones comienza a formarse una nueva red del tipo [agua-catión/agua-anión] en detrimento de la red

original [catión/anión] (Bowers *et al.* 2004; Jiang *et al.* 2007; Zahn *et al.* 2011; Zhang, *et al.* 2011), lo que induce cambios en muchas de las propiedades estructurales y dinámicas del líquido iónico en cuestión (Feng y Voth 2010; Kempter y Kirchner 2010).

Por lo general la solubilidad del agua en este tipo de LIs aumenta con la temperatura así como con la adición de etanol. De hecho, en los diagramas de fase triangulares correspondientes se observan intervalos en los que la miscibilidad es total (Fang *et al.* 2008).

Cuando el codisolvente es etanol, la situación es bien distinta. Se encuentra que la destrucción de la red iónica original es ahora menor, incluso cuando las concentraciones de alcohol son más altas. En este caso las moléculas de etanol quedan distribuidas más homogéneamente en el seno de la estructura del líquido iónico, apareciendo clústeres iónicos del tipo [líquido iónico/alcohol] (Méndez-Morales *et al.* 2011; Raabe y Köhler 2008; Wu *et al.* 2009b). Estas diferencias entre codisolventes pueden atribuirse a las constantes dieléctricas de ambos, más baja para el etanol en comparación con la del agua. Observando el diagrama ternario de la mezcla LI/agua/etanol (Wu, *et al.* 2009b) se deduce que las moléculas de etanol son capaces de romper los complejos del tipo [catión...H-O-H...anión]. Como resultado, la adición de etanol reduce el grado de disociación del líquido iónico en agua lo que posibilita que la red se recupere considerablemente.

En la primera parte de este capítulo nos plantemos como objetivo intentar explicar los resultados experimentales obtenidos, y que ya han sido expuestos anteriormente, en términos de la estructura local agua/líquido iónico y etanol/líquido iónico. Para ello se realiza un estudio mecanocuántico del sistema [XBmim]/codisolvente.

Si bien, se considera que la organización local de las especies iónicas en los LIs está gobernada principalmente por las interacciones electrostáticas (Danten *et al.* 2009), en este estudio se establece la necesidad de considerar en los cálculos que se van a llevar a cabo al par catión-anión como la unidad mínima representativa dentro de la red polar del líquido iónico. Especialmente cuando es la estructura local la que es objeto de la investigación. Esta necesidad proviene del hecho de que las interacciones no aditivas juegan un papel determinante en la descripción de nuestro sistema. Por esta razón y teniendo en cuenta las condiciones experimentales, tan sólo se considera la interacción entre los agregados monoméricos y diméricos del LIs con el agua o el etanol. Es evidente que tal simplificación da lugar a un modelo demasiado básico. No obstante, tal enfoque queda justificado en base al aumento que se obtiene en los recursos computacionales, permitiéndonos de esta forma obtener una primera idea acerca de las principales diferencias existentes en la estructura local del sistema LIs + codisolvente y por ende las consecuencias derivadas de éstas.

1.1 Métodos computacionales:

Son muchas las variables implicadas en nuestro sistema. Por un lado se consideran los agregados monoméricos [XBmim] y diméricos [XBmim] interactuando con el agua o el etanol y por otro lado está el gran número de grados de libertad intermoleculares presentes en este tipo de clústeres. Es por tanto imprescindible encontrar un nivel computacional quimicocuántico adecuado que mantenga el coste computacional dentro de unos límites razonables. Por esta razón y teniendo en cuenta los estudios reportados en bibliografía especializada se opta por usar el método DFT usando un funcional B3LYP y una base 6-31++g(d, p) (Becke 1993; Lee *et al.* 1988).

En este apartado se procedió a obtener las optimizaciones mecanocuánticas de los agregados del tipo [XBmim], [XBmim]+H₂O, [XBmim]+EtOH, [XBmim]₂, [XBmim]₂+H₂O, [XBmim]₂+EtOH donde X representa a los aniones Cl⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ y CH₃SO₃⁻. Dada la complejidad que presentan las correspondientes superficies de energía multidimensionales, no fue posible determinar todos los mínimos. Aunque se estudiaron muchas de las orientaciones posibles para los clústeres, en este apartado procedemos únicamente a exponer los resultados correspondientes a los dos agregados más estables para las especies [XBmim]+H₂O, [XBmim]+EtOH, [XBmim]₂, [XBmim]₂+H₂O y [XBmim]₂+EtOH.

El procedimiento utilizado para llevar a cabo dicho estudio consta de varias:

- Se realizaron Simulaciones de dinámica molecular Car-Parrinero de los clústeres en fase gas a 350K. Este primer paso tuvo como único objetivo establecer una fuente de configuraciones iniciales para ulteriores optimizaciones *ab initio*. En un primer momento, los valores de pseudopotenciales se tomaron de los valores presentes en bibliografía.
- Los cálculos de energía de las estructuras extraídas de las trayectorias se computaron a nivel de cálculo B3LYP/6-31g.
- Los clústeres más estables se optimizaron al mismo nivel B3LYP/6-31++g(d,p) y al nivel B3LYP/6-31+g(d) para los clústeres [XBmim]₂ + codisolvente.
- Una vez optimizados, se cambiaron los aniones y se volvió a optimizar el sistema. Como resultado se obtuvo una fuente (conjunto, base) de configuraciones iniciales.

Los clústeres de mayor tamaño ($[\text{XBmim}]_2$ + codisolvente) se optimizaron utilizando una base de menor calidad (6-31+g(d)). No obstante, las diferencias entre estas dos bases resultaron ser despreciables; del orden de las décimas de Å para las estructuras y de décimas de kcal/mol para las energías. En todos los casos las estructuras optimizadas se caracterizaron tomando la segunda derivada de la energía.

Los cálculos de punto simple efectuados sobre las estructuras optimizadas del tipo $[\text{XBmim}]_2$ + codisolvente, se llevaron a cabo tomando como base de cálculos la 6-31++g(d,p) dada la importancia que tienen unos cálculos precisos de energía para el estudio de las energías de interacción. Los distintos cálculos efectuados se llevaron a cabo utilizando el software **Gaussian03** (Frisch *et al.* 2003).

A modo de recordatorio del último capítulo podemos decir que la utilización de $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ y $[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{SO}_3$ como ADEs conduce a la obtención de las zeolitas tipo MFI y BEA. Por el contrario, los LIs $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ y $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ no logran “organizar” de manera satisfactoria la red de Si-Al permitiendo obtener un esqueleto zeolítico. Como ya dijimos, parece ser que la función que desempeñan los LIs como ADEs depende indirectamente de la naturaleza del anión. Por otra parte, también habíamos observado que la formación de la estructura zeolítica también depende de entorno químico más cercano del líquido iónico y especialmente de las interacciones que existen con el codisolvente (agua y/o etanol).

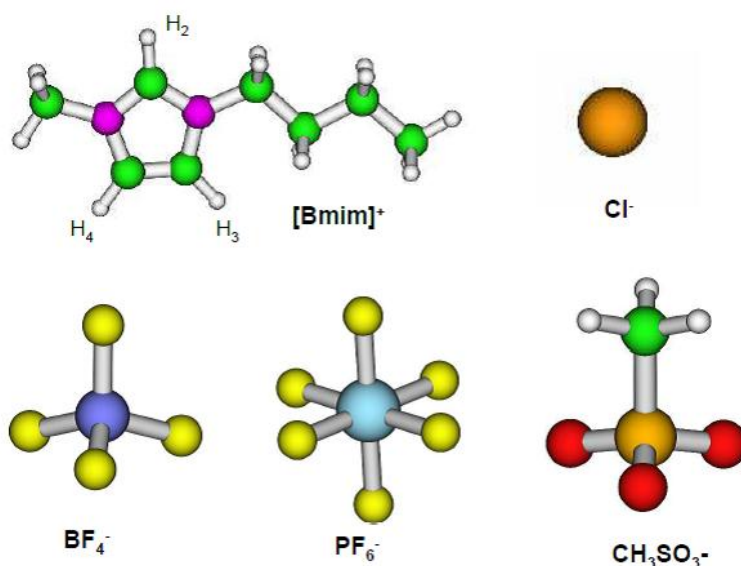


Figura 4-1. Estructuras optimizadas en el nivel B3LYP/6-31 de las especies catiónica [Bmim]⁺ y aniónicas (Cl⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ y CH₃SO₃⁻).

En la figura 4-1 se representan las especies catiónica y aniónicas que constituyen los LIs que son objeto de nuestro estudio. Un análisis individual de cada uno de ellos indica que el átomo de hidrógeno enlazado al átomo de carbono del anillo y que se encuentra entre los dos átomos de nitrógeno (átomo H₂) es el átomo más ácido y será, en principio, el lugar preferencial por el que interaccionarán tanto los aniones como el codisolvente (Raju y Balasubramanian 2009; Tsuzuki *et al.* 2005; Wu *et al.* 2009a; Zahn y Kirchner 2008).

1.2. Clústeres tipo [XBmim]:

En la figura 4-2 podemos observar las estructuras optimizadas de los monómeros [XBmim] junto con sus respectivas energías de interacción.

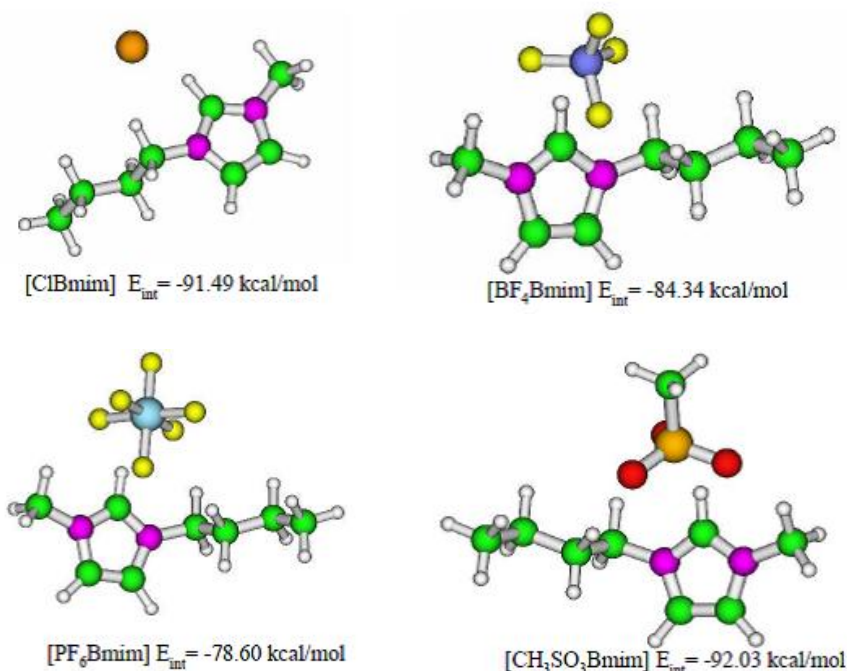


Figura 4-2. Estructura de los Clústeres [XBmim] optimizados en el nivel B3LYP/6-31++g(d,p) (donde X es Cl⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ and CH₃SO₃⁻) y sus energías de interacción (kcal/mol).

La formación del par ion está gobernada por la interacción electrostática entre catión y anión. Adicionalmente, las interacciones de no enlace juegan un papel importante, siendo la más importante la interacción existente entre los aniones y el átomo H₂ ácido. Sin embargo, la posición relativa de los cationes respecto a los aniones se rige por la interacción de los átomos de H pertenecientes a la cadena alquílica con el anión. En el caso del ion cloruro, la posibilidad de que se establezcan interacciones múltiples con el catión orgánico de manera simultánea no parece estar propiciado dado su carácter monoatómico y su pequeño tamaño. Un análisis más detallado de la estructura que se muestra en la figura 4-2 indica que el ángulo C₁-H₂-C₂ tiene un valor de

158.6°, lo cual posibilita la interacción con alguno de los átomos de H del primer carbono de la cadena butílica (distancia Cl-H(butilo) = 2.64 Å).

El carácter poliatómico de los restantes aniones, unido a su mayor tamaño, si permiten que se establezcan dichas interacciones múltiples al mismo tiempo con el átomo H₂ y con los H de la cadena alquílica.

La posición relativa anión-cation es ahora diferente. Mientras que el cloruro se encuentra en el mismo plano del anillo, los demás aniones se disponen sobre el anillo. Tal afirmación viene apoyada por estudios de espectroscopía infrarroja (Wu, *et al.* 2009a). Las energías de interacción (Eint) para los monómeros [XBmim] son -91.49, -84.34, -78.60 y -92.03 kcal/mol para Cl⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ y CH₃SO₃⁻ respectivamente. Valores que se encuentran en concordancia con los reportados en bibliografía (Danten, *et al.* 2009; Heimer *et al.* 2006; Tsuzuki, *et al.* 2005).

1.3. Clústeres tipo [XBmim] + codisolvente:

Cuando se tienen en cuenta el agua y el etanol, se encuentran dos tipos de ordenamiento distintos. Por un lado, el codisolvente más cerca al átomo de H₂ que el anión y, por otra parte, el anión más cerca al átomo de H₂ del anillo que el codisolvente. Para los cuatro LIs considerados ambas situaciones constituían mínimos en las superficies de energía potencial correspondientes.

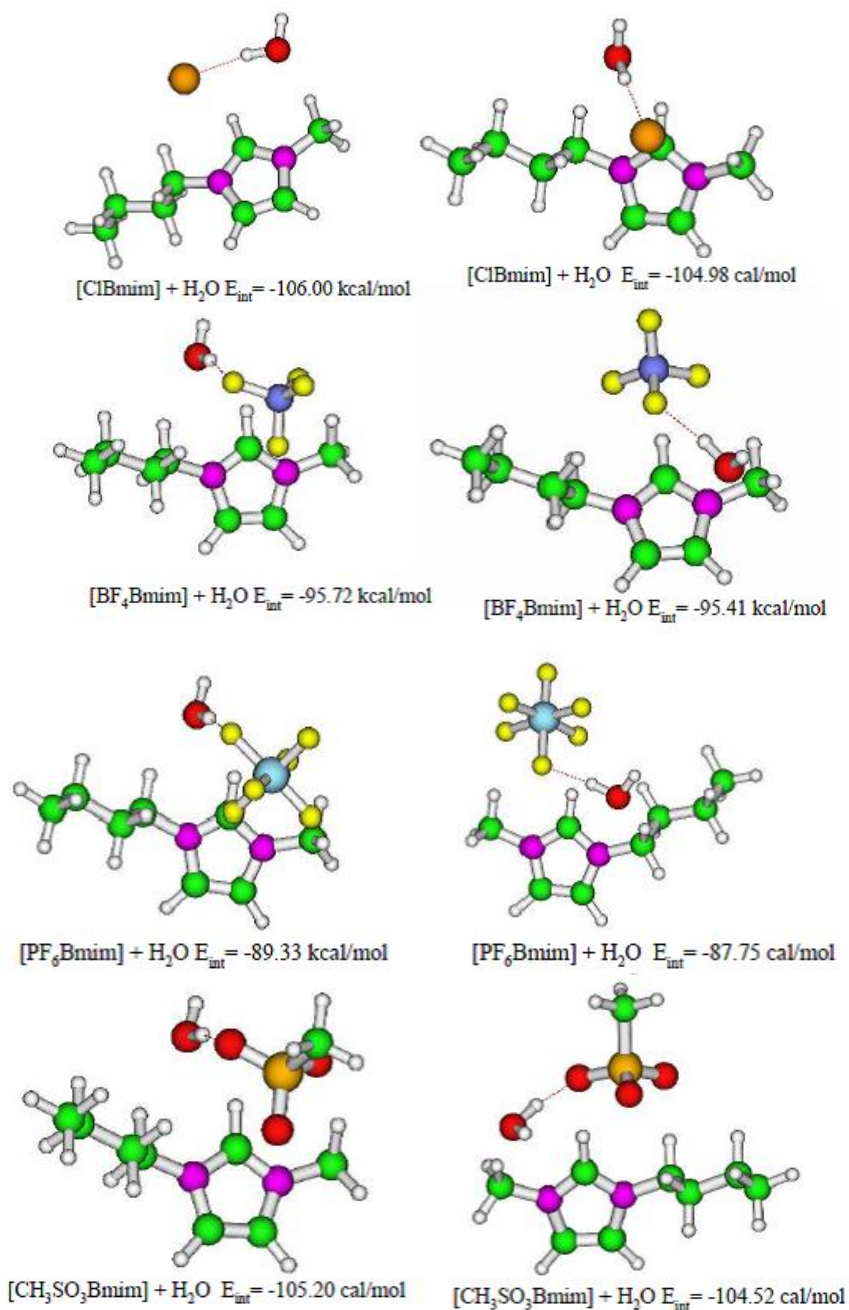


Figura 4-3. Estructura de los Clústeres $[\text{XBmim}] + \text{H}_2\text{O}$ optimizados en el nivel B3LYP/6-31++g(d,p) (donde X es Cl^- , BF_4^- , PF_6^- and CH_3SO_3^-) y sus energías de interacción (kcal/mol).

En la figura 4-3 podemos observar las estructuras optimizadas de los agregados [XBmim] + H₂O junto con sus respectivas energías de interacción.

Cuando el anión considerado es el Cl⁻ se encuentra que el clúster más estable (1.02 kcal/mol) es aquel en el que el anión está más cerca del anillo que de la molécula de agua, similar a aquel en el que no había molécula de agua. Aunque la molécula de agua está lejos del catión, también interactúa con él. Así, se dispone sobre el anillo e interactúa con un átomo de H del grupo metilo.

En el agregado en el que la molécula de agua está más cerca del anillo (E_{int}=-104.98 kcal/mol), se produce una interacción adicional entre la molécula de codisolvente con la cadena alquílica. En este mínimo, el ion Cl⁻ se dispone sobre el anillo de imidazolio, mientras que la molécula de agua hace lo propio en el mismo plano del anillo. Para el anión BF₄⁻ el agregado más estable (E_{int}=-95.72 kcal/mol) es aquel en el que la molécula de agua se dispone más cerca, aunque tan sólo por una diferencia de 0.32 kcal/mol respecto del otro. En ambas estructuras el BF₄⁻ se dispone por encima del plano del anillo. En el primer agregado, la molécula de agua se coloca ahora coplanarmente con el anillo, mientras que en el segundo lo hace por encima del mismo. Las posiciones relativas del anión y de la molécula de agua con respecto al anillo quedan determinadas por la interacción entre éstos y los átomos de H de la cadena alifática.

Para el caso del anión PF₆⁻ la estructura más favorable energéticamente (E_{int}=-89.33 kcal/mol) es aquella en la que la molécula de agua se posiciona a menor distancia del anillo y con el anión PF₆⁻ por encima del plano. En este agregado, los átomos de H de

la cadena butílica interaccionan tanto con el anión PF_6^- como con la molécula de agua. En el agregado en el que el anión PF_6^- se dispone a menor distancia del anillo ($E_{\text{int}} = -87.75$ kcal/mol), ambos (anión y anillo) se encuentran en el mismo plano, como consecuencia de la interacción simultánea de dos de los átomos de F con el átomo H_2 . Ahora es la molécula de agua la que queda sobre el anillo. El anión PF_6^- interacciona tanto con el grupo metilo como con el grupo butilo.

Con el anión CH_3SO_3^- se encuentra que la estructura más estable ($E_{\text{int}} = -105.20$ kcal/mol) es aquella en la que la molécula de agua se posiciona más cerca del anillo y el anión CH_3SO_3^- por encima del catión, interaccionando con el átomo H_2 y con el grupo metilo. Cuando es el anión CH_3SO_3^- el que se posiciona más cerca del anillo encontramos una segunda estructura que presenta una estabilidad similar ($E_{\text{int}} = -104.52$ kcal/mol). En esta caso el anión CH_3SO_3^- se sitúa por encima del anillo y la interacción entre la molécula de agua y catión $[\text{Bmim}]^+$ se produce principalmente a través del grupo metilo.

Como esperábamos, se evidenció en todas las estructuras la existencia de los enlaces de hidrógeno entre la molécula de agua y el anión, encontrándose la distancia entre el átomo de H de la molécula de agua y el anión (átomos de Cl, F u O) en el intervalo de $[1.70-2.13]$ Å. Una descripción detallada de las estructuras anteriormente descritas sugiere que la molécula de agua interacciona con la pareja anión/catión, incluso cuando la interacción del agua con el anillo imidazolio no presenta una naturaleza específica de enlace de hidrógeno.

La orientación relativa de las cadenas laterales del catión orgánico no queda determinada únicamente por factores tales como las contribuciones electrostáticas y los enlaces de hidrógeno, sino que

además juegan un papel importante la interacción que tiene lugar entre los átomos de hidrógeno de la cadena con el anión y la molécula de agua.

Como ocurría en el caso de los monómeros, el par en el que está presente el ion Cl^- presenta un comportamiento distinto al resto. La situación más estable resulta ser aquella en la que el ion Cl^- se dispone cerca del anillo y en su mismo plano, mientras que para el resto de aniones, éstos tienden a colocarse por encima y alejados del mismo, con la molécula de agua próxima al anillo. Si se observan las energías de interacción, comprobamos que para los aniones Cl^- y CH_3SO_3^- se obtienen valores similares (-106.00 y -105.20 kcal/mol, respectivamente), mientras que los clústeres con BF_4^- y PF_6^- son menos estables (-95.72 y -89.33 kcal/mol, respectivamente). Vemos que las tendencias observadas anteriormente en los monómeros se siguen manteniendo si tenemos en cuenta las interacciones con la molécula de agua.

En la figura 4-4 se presentan las estructuras optimizadas de los agregados $[\text{XBmim}] + \text{EtOH}$ junto con sus respectivas energías de interacción. En el caso del ion Cl^- , al igual que ocurría cuando considerábamos el agua como codisolvente, el clúster más estable es aquel en el que el Cl^- está más cerca del anillo que la molécula de etanol ($\Delta E = 0,85$ kcal/mol) y con las tres especies en el mismo plano. La situación cambia cuando el anión considerado es el BF_4^- ya que en este caso la conformación que presenta la molécula de etanol más cerca del anillo es casi tan estable como aquella en la que es el anión la especie más cercana (-94.96 kcal/mol vs. -94.76 kcal/mol) en la que dos átomos de F interaccionan con el H_2 del anillo. Mientras que el anión

BF_4^- se dispone por encima del anillo, la molécula de etanol lo hace en el mismo plano.

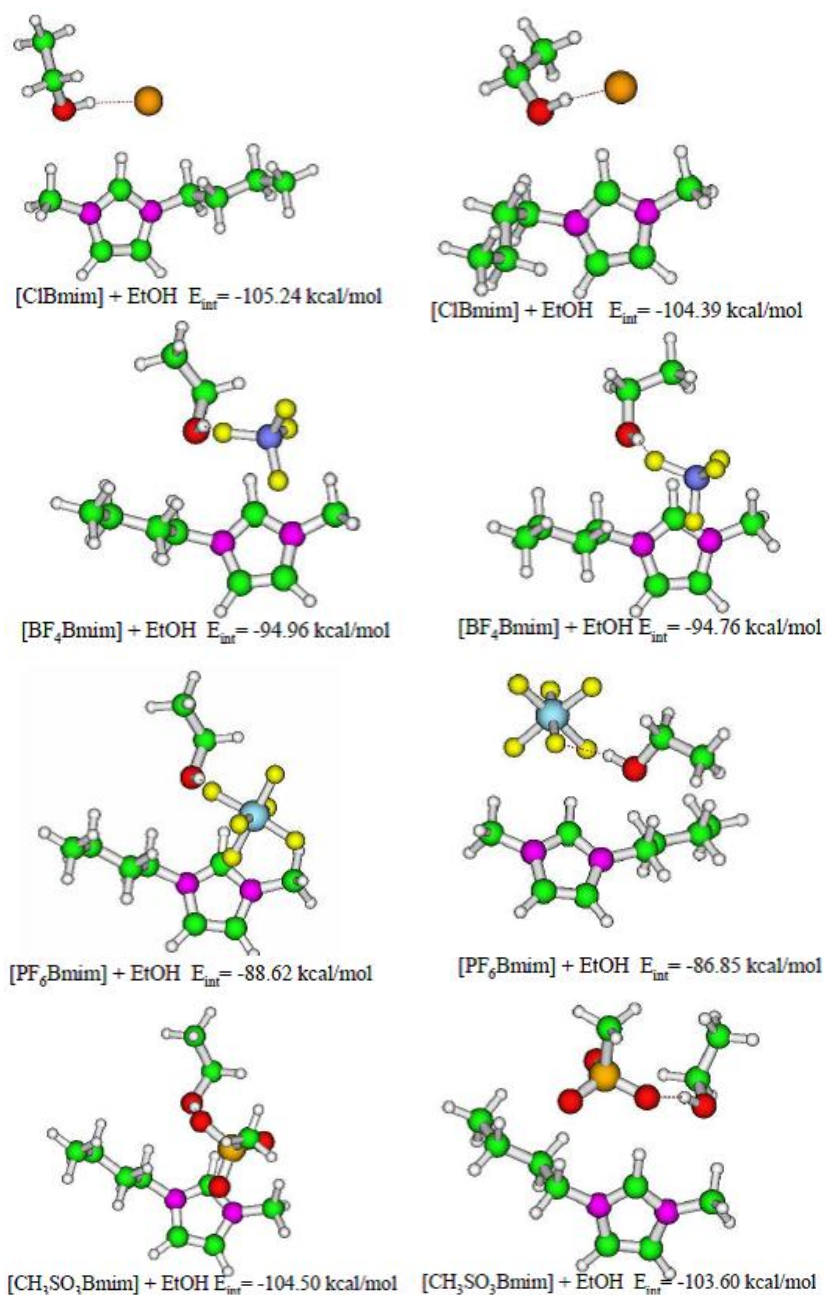


Figura 4-4. Estructura de los Clústeres $[\text{XBmim}] + \text{EtOH}$ optimizados en el nivel B3LYP/6-31++g(d,p) (donde X es Cl^- , BF_4^- , PF_6^- and CH_3SO_3^-) y sus energías de interacción (kcal/mol).

La conformación más estable en el caso del anión PF_6^- aparece cuando éste se dispone por encima del plano del imidazolio contrariamente a lo que hace la molécula de etanol que se posiciona en su mismo plano y cerca del anillo, adyacente al átomo H_2 ($E_{\text{int}}=-88.62$ kcal/mol). Los enlaces de hidrógeno que se producen entre el átomo H_2 y varios de los átomos de F inducen un efecto desestabilizador del sistema ($E_{\text{int}}=-86.85$ kcal/mol). Adicionalmente el mayor tamaño del anión permite la interacción con ambas cadenas alifáticas. Así, la molécula de etanol se dispone en el mismo plano del anillo mientras que el PF_6^- hace lo propio fuera del mismo.

Para el anión CH_3SO_3^- , el agregado más estable ($E_{\text{int}}=-104.50$ kcal/mol) es aquel en el que la molécula de etanol está más cerca del anillo y en su mismo plano. Un segundo mínimo ($E_{\text{int}}=-103.60$ kcal/mol) aparece cuando las posiciones relativas del anión y la molécula de etanol se intercambian, esto es, cuando el anión se coloca en el plano del anillo y la molécula de codisolvente sobre éste.

Sea el anión que sea, la interacción entre el etanol y el anión siempre ocurre vía enlace de hidrógeno. La distancia entre el átomo de hidrógeno del etanol y el anión es similar a la que existe en la molécula de agua ($[1.73-2.15]$ Å vs. $[1.70-2.13]$ Å). En todos los casos, la cadena $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ del etanol se dispone de tal forma que se “aparta” tanto del anión como del anillo.

De nuevo el comportamiento del agregado con presencia del anión Cl^- es distinto al resto y las energías de interacción para las especies Cl^- y CH_3SO_3^- presentan valores similares y mayores respecto de aquellos agregados con los aniones BF_4^- y PF_6^- .

Lo que es más, la energía de interacción para los clústeres [XBmim] + agua o etanol parece depender de la naturaleza del anión no así de la del codisolvente. Podemos apreciar en la tabla 4-1 los valores de las energías de interacción encontradas para los clústeres más estables.

Tabla 4-1. Energía de interacción (kcal/mol) para los clústeres [XBmim], [XBmim] + codisolvente, [XBmim]₂ y [XBmim]₂ + codisolvente más estables optimizados en el nivel B3LYP/6-31++g(d,p) (nivel B3LYP/631+g(d) para los clústeres [XBmim]₂ + codisolvente). Los valores entre paréntesis corresponden a los cálculos de energía de punto simple para las estructuras tipo [XBmim]₂ + codisolvente usando el conjunto básico 6-31++g(d,p) y optimizadas al nivel B3LYP/6-31+g(d).

| | Cl ⁻ | BF ₄ ⁻ | PF ₆ ⁻ | CH ₃ SO ₃ ⁻ |
|---|----------------------|------------------------------|------------------------------|--|
| [XBmim] | -91.49 | -84.34 | -78.60 | -92.03 |
| [XBmim] + H ₂ O | -106.00 | -95.72 | -89.33 | -105.20 |
| [XBmim] + EtOH | -105.24 | -94.96 | -88.62 | -104.50 |
| [XBmim] ₂ | -204.30 | -189.63 | -178.44 | -206.67 |
| [XBmim] ₂ + H ₂ O | -218.47 (-218.41) | -198.57 (-198.55) | -188.40 (-188.24) | -219.00 (-219.05) |
| [XBmim] ₂ + EtOH | -217.46 (-217.30) | -199.95 (-200.12) | -186.81 (-187.10) | -219.52 (-220.38) |

1.4. Clústeres tipo [XBmim]₂:

En la figura 4-5 se muestran las estructuras de mínima energía correspondientes a los dímeros de fórmula [XBmim]₂ junto con sus respectivas energías de interacción. Se puede observar que los dímeros presentan una estructura diferente a la que correspondería únicamente la suma de los dos monómeros. Los cationes y aniones se organizan como resultado de una situación de compromiso que se establece entre las interacciones atractivas (anión-cation) y las repulsivas (anión-anión y cation-cation).

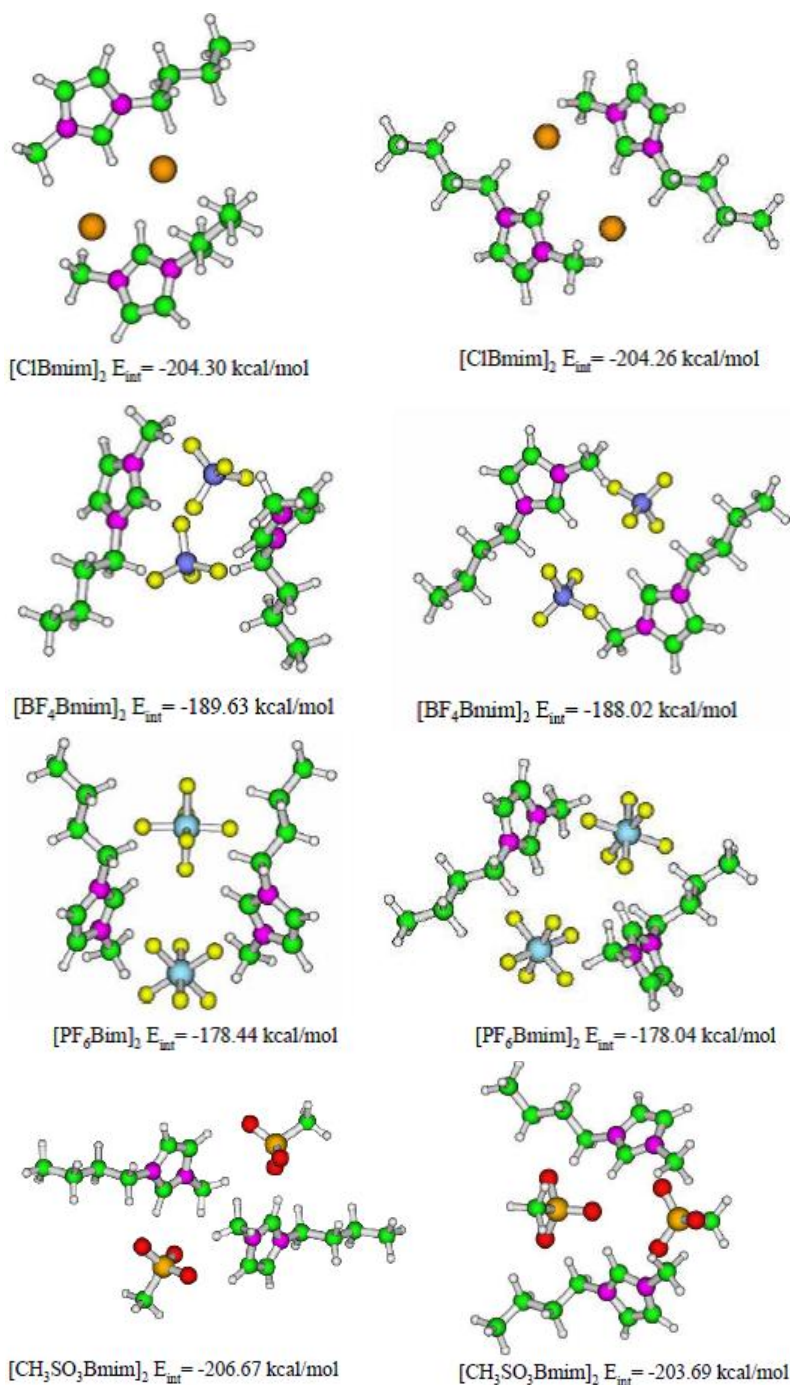


Figura 4-5. Estructura de los dímeros $[XBmim]_2$ optimizados en el nivel B3LYP/6-31++g(d,p) (donde X es Cl^- , BF_4^- , PF_6^- and $CH_3SO_3^-$) y sus energías de interacción (kcal/mol).

Independientemente de los detalles específicos, cada estructura se puede definir en base a la posición y orientación relativas de un anillo respecto del otro y a la posición relativa de los aniones con respecto a los anillos de imidazolio.

A la hora de realizar los cálculos se computaron dos ángulos. En la figura 4-6 se aprecian con mayor claridad el significado de ambos.

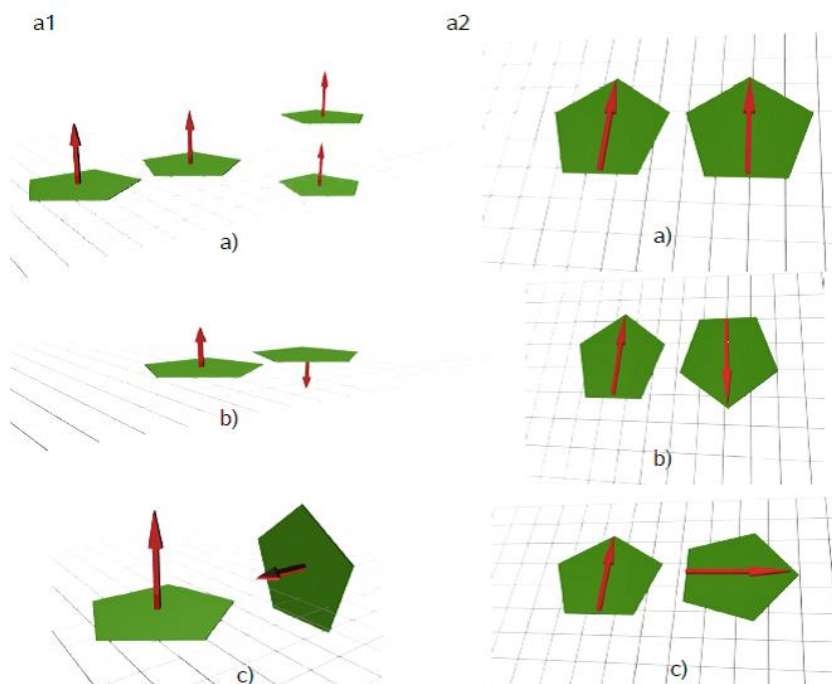


Figura 4-6. Explicación gráfica de los ángulos a1 y a2.

El ángulo “a1” es aquel que forman los dos planos que definen cada uno de los anillos y que nos proporciona información sobre la orientación relativa de ambos anillos. Un valor de a1 igual a 0° o 180° implica anillos paralelos y mientras que un valor de 90° significa que los anillos se disponen perpendicularmente.

El ángulo “a2” es aquel que existe entre los vectores $((C_2+C_3)/2, C_1)$ de cada anillo y que nos indica si los anillos se encuentran girados

el uno respecto del otro. Un valor de a_2 igual a 0° implica que ambos anillos están orientados hacia el mismo lado, mientras que valores de 180° o 90° implica que se encuentran orientados hacia lados opuestos o perpendiculares respectivamente.

En la tabla 4-2 se dan los valores de los ángulos a_1 y a_2 para los dímeros más estables.

Tabla 4-2. Ángulos que muestran las posiciones (a_1) y orientaciones (a_2) relativas de los anillos de imidazolio correspondientes a los dímeros $[\text{XBmim}]_2$ y $[\text{XBmim}]_2$ + codisolvente más estables

| | Cl^- | BF_4^- | PF_6^- | CH_3SO_3^- |
|---|---------------|-----------------|-----------------|----------------------------|
| $[\text{XBmim}]_2$ a_1/a_2 | 135.9/144.8 | 63.8/91.6 | 95.2/94.5 | 8.4/177.1 |
| $[\text{XBmim}]_2 + \text{H}_2\text{O}$ a_1/a_2 | 141.9/156.1 | 97.6/92.5 | 6.0/167.5 | 9.1/155.6 |
| $[\text{XBmim}]_2 + \text{EtOH}$ a_1/a_2 | 18.5/160.6 | 148.3/135.7 | 6.4/171.6 | 174.9/122.2 |

Un análisis más detallado de la figura 4-5 indica que para el caso del anión Cl^- , el dímero más estable ($E_{\text{int}} = -204.30$ kcal/mol) es aquel en el que los dos anillos están en una posición intermedia, es decir, $a_1 = 135.9^\circ$ y $a_2 = 144.8^\circ$, con cada ion cloruro coplanar a uno de los anillos de imidazolio. La distancia Cl-Cl es pequeña (4.48 \AA), hecho que puede explicarse si se considera el apantallamiento de los cationes. Este dímero presenta un segundo mínimo ($E_{\text{int}} = -204.26$ kcal/mol) cuando $a_1 = a_2 = 180.0^\circ$, es decir, cuando los anillos se disponen paralelamente y en dirección opuesta con cada uno de los iones Cl^- coplanares a cada anillo. La pequeña diferencia que presentan estas dos conformaciones nos indica que no existe un único patrón posible de interacción, esto es, las moléculas de codisolvente pueden interaccionar tanto con los cationes como con los aniones.

Para el anión BF_4^- , el agregado más estable ($E_{\text{int}}=-189.63$ kcal/mol) tiene los anillos con $\alpha_1=63.8^\circ$ y $\alpha_2=91.6^\circ$ (perpendiculares). La distancia B-B es de 5.56 Å, con uno de los aniones encima de los anillos y el otro entre ellos. Un segundo mínimo ($E_{\text{int}}=-188.02$ kcal/mol) se encuentra con los anillos dispuestos de forma paralela y orientados en dirección opuesta ($\alpha_1=\alpha_2=180.0^\circ$). Ambos aniones BF_4^- se colocan por encima de los anillos, interaccionando además con las cadenas laterales. La distancia entre aniones es ahora inferior (5.22 Å).

Con el PF_6^- la conformación más estable ($E_{\text{int}}=-178.44$ kcal/mol) se alcanza cuando $\alpha_1=95.2^\circ$ y $\alpha_2=94.5^\circ$, es decir, con los anillos perpendiculares. La distancia P-P es de 6.18 Å, con uno de los aniones encima de los anillos y el otro entre ambos. Un segundo mínimo ($E_{\text{int}}=-178.04$ kcal/mol) se encuentra con los anillos prácticamente paralelos ($\alpha_1=23.8^\circ$) y ligeramente girados ($\alpha_2=159.6^\circ$) con cada los aniones por encima de cada anillo.

Los agregados con CH_3SO_3^- presentan una primera conformación estable cuando sus anillos están prácticamente paralelos ($\alpha_1=8.4^\circ$) y los aniones se encuentran por encima y por debajo de los anillos de imidazolio con una distancia S-S de 7.73 Å. Esta disposición da lugar a una nueva interacción entre el átomo de O del anión y el átomo H_3 del anillo (menos ácido que H_2), interacción que se posibilita gracias a que los anillos están girados uno respecto del otro ($\alpha_2=177.1^\circ$). Un segundo mínimo ($E_{\text{int}}=-203.0$ kcal/mol) se encuentra cuando los anillos se orientan prácticamente de modo perpendicular ($\alpha_1=107.0^\circ$ y $\alpha_2=104.8^\circ$) con uno de los aniones CH_3SO_3^- más cerca y por encima de los anillos que su homólogo que se coloca entre ambos. En este caso no se aprecia la interacción con el átomo H_3 , siendo la distancia S-S menor (5.92 Å).

Todos estos resultados no hacen más que poner de manifiesto una vez más la importancia que tienen las interacciones de no enlace y la posición relativa de cada especie, junto con los factores electrostáticos primarios responsables de la estabilización de los dímeros. Para un anión dado, los dos mínimos considerados presentan en todos los casos valores de energías bastante similares, sin embargo, no ocurre lo mismo con sus estructuras. Las energías de interacción para los dímeros del tipo [XBmim] y [XBmim] + codisolventes con los aniones Cl^- y CH_3SO_3^- están más próximas que los de los BF_4^- y PF_6^- (Tabla 4-1).

1.5. Clústeres tipo [XBmim]₂ + codisolvente:

Diferentes situaciones se obtienen cuando se le adiciona al sistema una molécula de codisolvente. La descripción detallada de estas estructuras se torna una tarea compleja debido fundamentalmente al “gran tamaño” de los sistemas resultantes, además de la existencia de un gran número de “sitios activos” que son susceptibles de presentar algún tipo de interacción. Es por esto que consideraremos sólo y exclusivamente las principales diferencias entre mínimos.

Una vez más, la descripción de las distintas estructuras para estos agregados se basa en la posición y orientación relativa de los anillos (ángulos α_1 y α_2 , tabla 4-2) y en la posición de los distintos aniones con respecto a los anillos.

En la figura 4-7 se representan las estructuras de los mínimos correspondientes a los dímeros del tipo [XBmim]₂ + H₂O junto con sus energías de interacción. Cuando consideramos el ion Cl^- se encuentra que la molécula de agua se une a ambos aniones simultáneamente vía enlaces de hidrógeno dando lugar a una estructura quasi simétrica del tipo $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, en la que cada hidrógeno perteneciente a la

molécula de agua interacciona con un anión Cl^- . La situación más favorable desde el punto de vista energético ($E_{\text{int}} = -218.47$ kcal/mol) es aquella en la que los anillos de imidazolio se disponen en una posición intermedia entre paralelos y perpendiculares ($\alpha_1 = 141.9^\circ$) y ligeramente girados ($\alpha_2 = 156.1^\circ$). La distancia Cl-Cl es de 4.37 Å, cercana al valor encontrado para los dímeros $[\text{ClBmim}]_2$ (4.48 Å). El segundo mínimo ($E_{\text{int}} = -217.20$ kcal/mol) presenta valores de $\alpha_1 = 64.3^\circ$ y $\alpha_2 = 116.8^\circ$, con el primer anión y la molécula de agua sobre un anillo, mientras que el segundo anión se encuentra coplanar al segundo anillo y cercano a las cadenas alquílicas del catión.

Si comparamos ambos mínimos, observamos que se mantiene la posición relativa de las moléculas de agua frente a los aniones pero no así frente a los cationes.

La molécula de agua se posiciona entre ambos aniones cuando éste es el BF_4^- , formando enlaces de hidrógeno con los dos, de tal forma que cada átomo de hidrógeno del agua se enlaza con un F de cada anión. El agregado más estable ($E_{\text{int}} = -198.57$ kcal/mol) tiene los anillos prácticamente perpendiculares entre sí ($\alpha_1 = 97.6^\circ$ and $\alpha_2 = 92.5^\circ$) y uno de los aniones sobre el plano de un anillo de imidazolio y el otro en el mismo plano del otro anillo, junto a la molécula de agua. La distancia B-B es similar a la calculada para el caso del dímero $[\text{BF}_4\text{Bmim}]_2$ (5.34 vs. 5.56 Å). Se encuentra una segunda conformación estable ($E_{\text{int}} = -197.77$ kcal/mol) que presenta valores de α_1 y α_2 de 34.8° y 175.1° respectivamente, con los dos aniones coplanares con su anillo correspondiente e interaccionando simultáneamente con el átomo H_2 y las cadenas alquílicas.

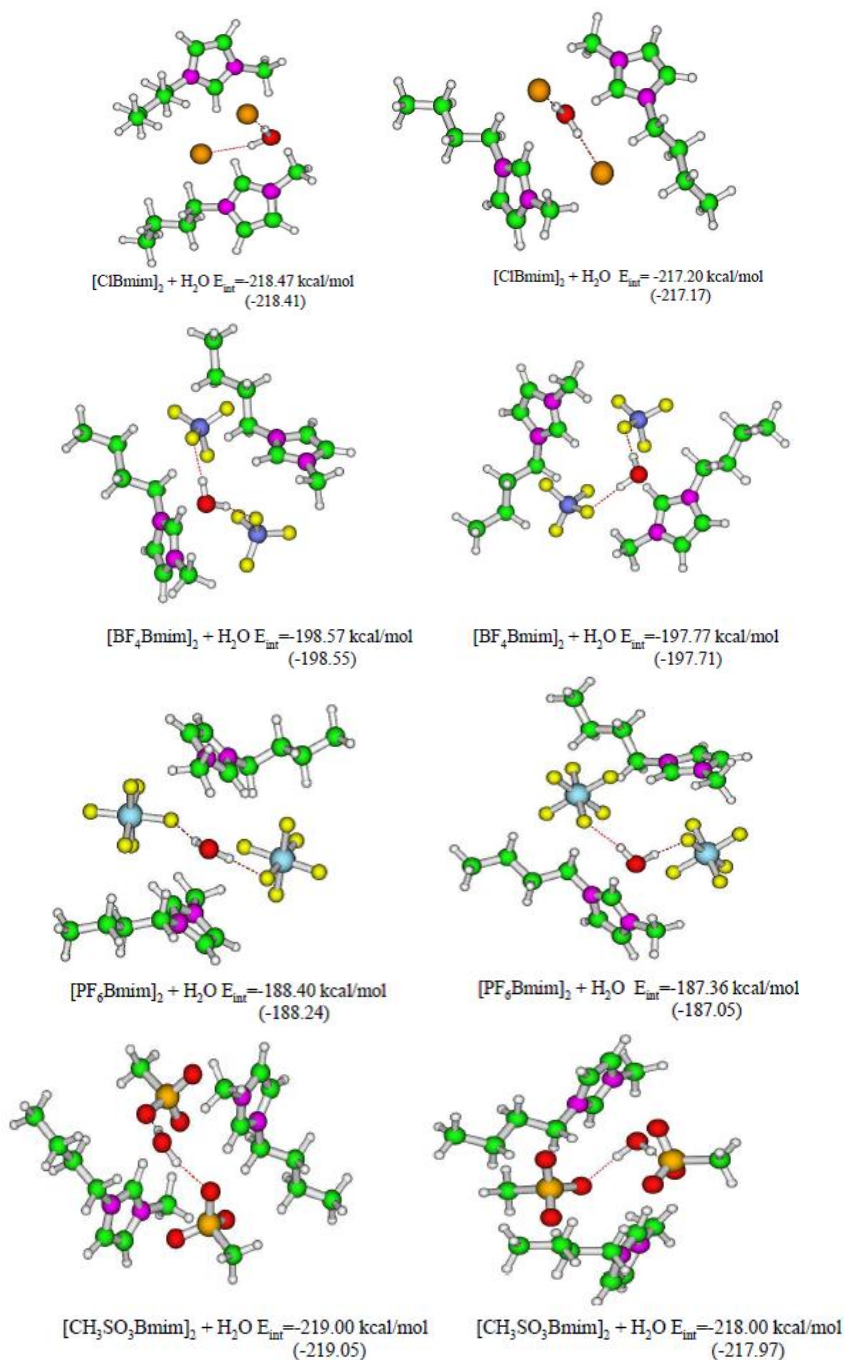


Figura 4-7. Estructura de los dímeros $[XBmim]_2 + H_2O$ optimizados en el nivel B3LYP/6-31+g(d) (X es Cl^- , BF_4^- , PF_6^- and $CH_3SO_3^-$) y sus energías de interacción (kcal/mol). Entre paréntesis se muestran los valores correspondientes a los cálculos de energía de punto único usando una base 6-31++g(d,p) a las estructuras optimizadas por BL3LYP/6-31+g*.

Una situación similar encontramos cuando el anión en cuestión es el PF_6^- , de nuevo se establecen enlaces de hidrógeno con el agua. La situación más estable ($E_{\text{int}} = -188.40$ kcal/mol) se da cuando los aniones están más cerca del átomo H_2 que de la propia molécula de agua. Uno de los PF_6^- interacciona con el H_3 de uno de los anillos, circunstancia que se produce cuando los anillos se encuentran en una disposición paralela ($\alpha_1 = 6.0^\circ$) y orientados en direcciones opuestas ($\alpha_2 = 167.5^\circ$). Cada anión se encuentra de forma simultánea en el mismo plano que su anillo pero por encima del plano del otro, con una distancia P-P de 6.42 Å. Un segundo mínimo presenta valores de energía muy próximos ($E_{\text{int}} = -187.36$ kcal/mol). En este caso la molécula de agua se posiciona más cerca de uno de los H_2 , además no hay evidencia alguna de la existencia de interacciones del tipo F- H_3 . Ahora los anillos se disponen prácticamente perpendiculares ($\alpha_1 = 76.8^\circ$ y $\alpha_2 = 78.1^\circ$) con los aniones por encima de los anillos en planos paralelos.

Los aniones CH_3SO_3^- sí forman enlaces de hidrógeno con la moléculas de agua vía átomos de oxígeno de ambos aniones. De todos los mínimos posibles, el de menor energía ($E_{\text{int}} = -219.00$ kcal/mol) es aquel que tiene los dos anillos casi paralelos ($\alpha_1 = 9.1^\circ$) y rotados ($\alpha_2 = 154.6^\circ$) y con los aniones más cerca del H_2 que la molécula de agua. Esta conformación da lugar a un ordenamiento en el que los aniones se disponen coplanarmente a uno de los anillos y por encima del otro. La distancia S-S calculada es ahora inferior a la que encontrábamos para el caso de los dímeros (7.73 y 5.92 Å). Un segundo mínimo explorado con valores de energía muy próximo ($E_{\text{int}} = -218.00$ kcal/mol) tiene los dos anillos prácticamente paralelos ($\alpha_1 = 170.1^\circ$) y ligeramente girados ($\alpha_2 = 155.6^\circ$) pero con la molécula de agua más cerca del H_2 de uno de

los anillos. Uno de los aniones CH_3SO_3^- está dispuesto por encima de ambos anillos y el otro entre ellos.

El análisis de las estructuras $[\text{XBmim}]_2 + \text{H}_2\text{O}$ pone de manifiesto que la molécula de agua no modifica el orden relativo de E_{int} observadas en los dímeros. En todos los casos la molécula de agua interacciona con ambos aniones a la par, actuando como donador de dos protones. Esto se aprecia para los casos de los aniones Cl^- , BF_4^- y PF_6^- , no así para la especie aniónica CH_3SO_3^- .

En vista de los resultados, es evidente que la relación que tiene la molécula de agua con los aniones es mayor que la que presenta con los cationes. Además, la poca variabilidad que presentan los valores de E_{int} calculados para los diferentes mínimos no permite establecer de forma inequívoca la existencia de una red-ordenamiento [agua-cation].

En la figura 4-8 se representan las estructuras de los mínimos correspondientes a los dímeros del tipo $[\text{XBmim}]_2 + \text{EtOH}$ junto con sus energías de interacción. Al contrario de lo que ocurría con la molécula de agua, la molécula de etanol no puede interaccionar de forma simultánea con ambos aniones, no pudiendo actuar como doble donador de protones.

Para el caso del anión Cl^- el clúster más estable ($E_{\text{int}}=-217.46$ kcal/mol) tiene ambos anillos prácticamente paralelos ($\alpha_1=18.5^\circ$) y orientados en direcciones opuestas ($\alpha_2=160.6^\circ$). La molécula de etanol, así como cada anión, se encuentran en el mismo plano de unos de los anillos. La molécula de etanol interacciona únicamente con un solo Cl^- y con el átomo H_3 de uno de los anillos sin apreciarse interacción alguna con las cadenas alquílicas. Dicha interacción con el H_3 ya aparecía en el agregado $[\text{PF}_6\text{Bmim}]_2 + \text{H}_2\text{O}$.

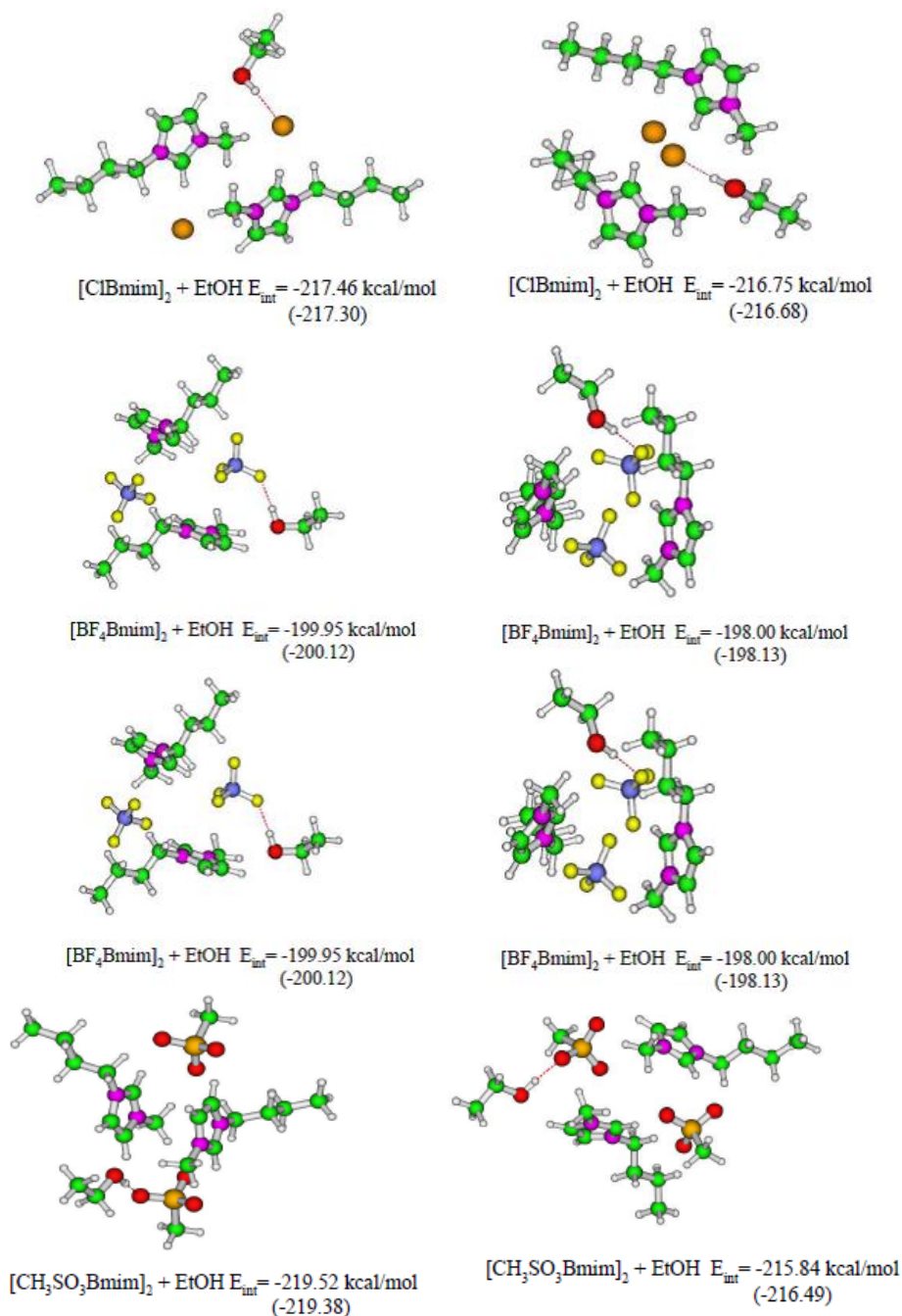


Figura 4-8. Estructura de los dímeros $[\text{XBmim}]_2 + \text{EtOH}$ optimizados en el nivel B3LYP/6-31+g(d) ($\text{X}=\text{Cl}^-$, BF_4^- , PF_6^- and CH_3SO_3^-) y sus energías de interacción (kcal/mol). Entre paréntesis se muestran los valores correspondientes a los cálculos de energía de punto único usando una base 6-31++g(d,p) a las estructuras optimizadas por BL3LYP/6-31+g*.

La distancia Cl-Cl calculada (6.80 \AA) se encuentra en concordancia con los valores esperados para la situación en la que se da una interacción simultánea con el H_2 de un anillo y el H_3 del otro.

El segundo mínimo ($E_{\text{int}} = -216.75 \text{ kcal/mol}$) tiene los anillos casi paralelos y orientados en dirección opuesta ($\alpha_1 = 177.3^\circ$ y $\alpha_2 = 160.6^\circ$) con cada Cl^- coplanar a uno de los anillos y sobre el otro. La molécula de etanol interacciona con uno de los aniones Cl^- y con los grupos metilo de ambos anillos. A pesar de la poca diferencia que existe entre las E_{int} , sus estructuras son muy distintas. Para la especie $[\text{BF}_4\text{Bmim}]_2 + \text{EtOH}$, la molécula de etanol únicamente interactúa con uno de los aniones en todos los casos considerados. En la conformación más estable ($E_{\text{int}} = -199.95 \text{ kcal/mol}$) los anillos se disponen a $\alpha_1 = 148.3^\circ$ y rotados ($\alpha_2 = 135.7^\circ$). Uno de los BF_4^- está coplanar con ambos anillos, mientras que el otro anión está por encima de ellos. La molécula de etanol interacciona con un BF_4^- con el átomo H_3 y con el grupo metilo del mismo anillo. La distancia B-B es de 5.89 \AA . Un segundo mínimo ($E_{\text{int}} = -198.00 \text{ kcal/mol}$) aparece cuando ambos anillos se orientan casi perpendicularmente ($\alpha_1 = 112.1^\circ$ y $\alpha_2 = 80.6^\circ$) con cada uno de los aniones coplanares con uno de los anillos y por encima del otro. Ahora, la molécula de etanol interacciona con uno de los aniones BF_4^- , con el átomo H_2 y con el grupo metilo del mismo anillo.

En el agregado más estable ($E_{\text{int}} = -186.81 \text{ kcal/mol}$) correspondiente a la especie $[\text{PF}_6\text{Bmim}]_2 + \text{EtOH}$ los anillos se disponen casi paralelamente ($\alpha_1 = 6.4^\circ$ y $\alpha_2 = 171.6^\circ$) y los anones interaccionan con el átomo H_2 de los anillos y con las cadenas alquílicas, interacción que se produce gracias a que cada anión PF_6^- queda alojado en el mismo plano que uno de los anillos y por encima del otro. A su vez, la molécula de etanol interacciona con uno de los

aniones PF_6^- , con el átomo H_3 de uno de los anillos y con su grupo metilo. La distancia P-P es de 6.31 Å. En el segundo mínimo ($E_{\text{int}} = -186.28$ kcal/mol) ambos anillos se encuentran prácticamente paralelos ($\alpha_1 = 26.0^\circ$) y ligeramente girados ($\alpha_2 = 159.3^\circ$). La molécula de etanol se encuentra entre los aniones PF_6^- pero sólo interacciona con uno de ellos y con el átomo H_2 de uno de los anillos. La posición relativa de los aniones con respecto a los anillos es idéntica a la del primer mínimo.

Para finalizar, se estudiaron los agregados $[\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Bmim}]_2 + \text{EtOH}$. Una vez más, la situación más estable es aquella en la que los anillos se orientan casi en paralelo ($\alpha_1 = 174.9^\circ$), con la molécula de etanol interaccionado con uno de los aniones y con el átomo H_3 de uno de los anillos. En este caso, los anillos de imidazolio se encuentran rotados ($\alpha_2 = 122.2^\circ$) con los aniones CH_3SO_3^- por encima y por debajo de los anillos con una distancia S-S de 7.79 Å. El siguiente mínimo es menos estable ($\Delta E = 3.68$ kcal/mol). En este caso, los planos que contienen los anillos forman un ángulo $\alpha_1 = 55.3^\circ$ y girados ($\alpha_2 = 54.9^\circ$). Uno de los aniones CH_3SO_3^- se coloca por encima de los anillos de imidazolio y el otro anión sobre uno de ellos. La molécula de etanol sólo interacciona con el átomo de H_3 de un anillo y con un anión CH_3SO_3^- . La distancia S - S es de 6.0 Å.

En la estructura más estable de todos y cada uno de los casos estudiados para los agregados del tipo $[\text{XBmim}]_2 + \text{EtOH}$, la molécula de etanol interacciona preferencialmente con el átomo H_3 de uno de los anillos en lugar de hacerlo con el átomo de hidrógeno más ácido (H_2). Esto podría deberse al mayor tamaño de la molécula de codisolvente que limita en cierta medida la estabilización catiónica-aniónica cuando ocupa posiciones cercanas al H_2 . Ha de tomarse en consideración el

hecho de que la molécula de etanol tan sólo dispone de dos sitios que pueden dar lugar a una interacción tipo enlace de hidrógeno y que ambos se encuentran en el mismo lado de la molécula.

Las conformaciones más estables para los agregados del tipo $[\text{XBmim}]_2 + \text{EtOH}$ tienen sus cadenas butílicas opuestas una respecto de la otra, lo que facilita la interacción entre la molécula de etanol y el átomo de H_3 . La comparación de las distancias interaniónicas en las especies $[\text{XBmim}]_2$, $[\text{XBmim}]_2 + \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{XBmim}]_2 + \text{EtOH}$ indican en que las especies que contienen los aniones PF_6^- BF_4^- apenas ven modificados sus valores, mientras que en las especies con los aniones Cl^- y CH_3SO_3^- dichos valores presentaron valores muy alejados para los agregados del tipo $[\text{XBmim}]_2 + \text{EtOH}$. Una vez más, las energías de interacción presentan valores más altos y cercanos para las especies Cl^- y CH_3SO_3^- que para los agregados con BF_4^- y PF_6^- . También nos encontramos ante una situación parecida a la que observábamos en los clústeres del tipo [monómero + codisolvente], en los que la energía de interacción dependía de la naturaleza del anión, pero no así del codisolvente (tabla 4-1).

Una vez expuestos los resultados de los cálculos llevados a cabo hasta el momento se procede a exponer las conclusiones a las que llegamos. En primer lugar hay que decir que se han encontrados diferencias estructurales tanto en los agregados $[\text{XBmim}]$, así como en los que estaban presentes las moléculas de codisolvente. El anión se encuentra tanto por encima del catión o bien en el plano determinado por éste último, dependiendo del número de especies presentes y de las interacciones posibles que puedan darse en el agregado en cuestión, incluyendo aquellas en las que están implicadas las cadenas alquílicas. De una forma muy general podemos decir que el comportamiento de

los agregados con iones Cl^- difiere bastante del resto ya que las estructuras más estables (con algunas excepciones) son aquellas en las que el anión se encuentra más cerca del átomo H_2 del anillo en contraposición de aquellas en las que es la molécula de codisolvente la que se encuentra más cercana a dicho átomo. Además se encuentra una preferencia por parte del anión a estar en el mismo plano que el anillo de imidazolio. Esto no ocurre cuando el anión es CH_3SO_3^- , cuyo comportamiento es el mismo que presentan los aniones BF_4^- y PF_6^- . Aunque no hay un patrón específico basado en las estructuras locales que nos permitan explicar el diferente comportamiento de estos líquidos iónicos como ADE's, los resultados revelan que las energías de interacción de los agregados que implican a los aniones Cl^- y CH_3SO_3^- presentan unos valores más cercanos y mayores que los de las especies que implican a los aniones BF_4^- y PF_6^- , sin importar el tamaño del agregado y la naturaleza del codisolvente.

Son precisamente las diferencias y similitudes en las energías de interacción las que se pueden utilizar como argumento para describir el diferente comportamiento que presentan los distintos líquidos iónicos como ADE's. en este sentido, la mayor E_{int} para los aniones Cl^- y CH_3SO_3^- pueden inducir la formación de una estructura estable que podría jugar el papel de ADE; mientras que la interacción que se da para el resto de aniones no es lo suficiente importante como para que los correspondientes líquidos iónicos puedan dar lugar a la obtención de una estructura zeolítica.

Cuando unimos las diferentes líneas de razonamiento que se han tenido en cuenta a la hora de obtener una visión general de los factores que rigen la formación de los distintos clústeres, nos topamos con que el papel que desempeña la topología de la molécula de disolvente es

más importante que las interacciones intermoleculares. Así, la molécula de agua posee tres sitios específicos para la formación de enlaces de hidrógeno, uno de ellos con una doble capacidad donadora para “aceptar” enlazarse con dos átomos de hidrógeno (átomo de oxígeno) y dos con capacidad aceptora simple (átomos de hidrógeno); mientras que el etanol sólo tiene dos, uno aceptor y otro donador. Además, el tamaño de la molécula de etanol impide el ajuste propicio de la misma para que pueda coordinarse en algunas posiciones donde la molécula de agua si puede “encajar” sin alterar significativamente la posición relativa del catión respecto del anión. Todas estas propiedades dan como resultado que se puedan producir estructuras más abiertas cuando el etanol se usa como codisolvente.

En los cálculos efectuados presentados en los apartados anteriores no se tuvo en cuenta la inclusión de más moléculas de codisolvente. Las razones por las cuales no fueron incluidas no solamente se deben a un aumento de los recursos computacionales necesarios, sino también a una serie de problemas metodológicos asociados todos ellos a la falta de una inclusión adecuada de las contribuciones estadísticas en los cálculos mecanocuánticos. Es por ello que se están llevando a cabo una serie de estudios que van en esta dirección y que en un futuro próximo verán la luz.

2. SISTEMAS [esqueleto zeolítico + líquido iónico]:

El estudio de los sistemas constituidos por el esqueleto zeolítico junto al líquido iónico nos va a permitir la obtención de modelos estructurales que nos indicarán las distintas posiciones y conformaciones que presentan los anillos de alquilimidazolio dentro de

los distintos canales y cavidades de los diversos esqueletos zeolíticos obtenidos en el presente estudio.

2.1 Modelos y métodos computacionales:

El conjunto de las simulaciones que vamos a utilizar siguen el modelo conocido con el nombre de “lock and key” (Lewis *et al.* 1995) en el que se asume que la molécula de ADE casa (en tamaño y forma) con la estructura de poros característica de las zeolitas investigadas.

En este apartado se llevan a cabo dos tipos de simulaciones, una para evaluar la estabilidad relativa del sistema de LI-zeolita y el otro para localizar la posición de las moléculas de LI en los poros de la zeolita. En todos los procedimientos de cálculo se utiliza el Materials Studio package (Adsorption Locator and Discover modules).

Para el cálculo de las posiciones preferenciales que toman los diferentes cationes de alquilimidazolio dentro del esqueleto zeolítico se utilizó el método de simulación Monte Carlo dentro del colectivo grancanónico o también conocido con los nombres de colectividad macrocanónica o ensamble macrocanónico. Constituye éste una forma de plantear problemas dentro del campo de la física estadística en el que se fijan macroscópicamente el potencial químico, el volumen y la temperatura del sistema que está siendo objeto de estudio. En la colectividad macrocanónica el sistema es susceptible de intercambiar con el entorno tanto partículas como energía, a diferencia de la que ocurre en la colectividad canónica, donde el sistema a estudiar sólo puede intercambiar energía con el exterior (Reif 1965).

Las interacciones se han descrito siguiendo el campo de fuerza tipo CVFF (Dauber-Osguthorpe *et al.* 1988; Maple *et al.* 1988) y los modelos de zeolitas utilizados se construyeron tomando como base la

celda unidad de cada una de las estructuras. Con objeto de tener el mismo número de átomos en cada modelo se consideran tres celdas unidad a lo largo del eje x para el esqueleto BEA y dos a lo largo del eje z para el esqueleto MFI. Nos queda de esta forma una composición genérica de fórmula $\text{Si}_{192}\text{O}_{384}$.

El cálculo de las energías de estabilización relativas se lleva a cabo sobre un sistema totalmente relajado. Para conseguirlo se realizaron simulaciones de dinámica molecular de corto alcance (short molecular dynamics (MD)) en el ensamble canónico (NTV) a una temperatura de 350K con una duración de 50ps (50000 pasos cada 1 fs) en las que la molécula de imidazolio se localiza en la intersección de los canales de los esqueletos zeolíticos. La posición de las moléculas de etanol se establece utilizando también el método de Monte Carlo en el colectivo grancanónico con un límite de 10^5 iteraciones.

A la hora de efectuar las distintas simulaciones para las estructuras zeolíticas tipo MFI y BEA se tuvo en cuenta la presencia tanto del etanol como del líquido iónico. A modo de resumen, los resultados obtenidos en este apartado se presentan en las figuras 4-9 y 4-10.

Tal y como podemos ver, las moléculas de etanol tienden a ocupar preferentemente el centro de los canales en zig -zag característicos de la estructura MFI (figura 4-9a) y que en la figura 4-9b aparecen representadas como una nube de puntos coloreada. Cada uno de estos puntos representa el centro de masa de la molécula de etanol. En principio, la posición de cada molécula fue generada al azar y posteriormente ajustada siguiendo criterios energéticos. Con objeto de

visualizar mejor la red de canales en zig-zag, ambas figuras (a y b) presentan la misma estructura pero con diferentes perspectivas.

El análisis computacional parece indicar que la probabilidad de inserción de la molécula de alquilimidazolio dentro del esqueleto zeolítico tipo MFI no es significativa, debido en gran medida a la estrechez de los poros. Como punto de partida para la aplicación de los cálculos el sistema inicial considerado se creó insertando manualmente la molécula de líquido iónico en la zona de intersección de los dos sistemas de canales que posee la estructura MFI; tras lo cual se procedió a la optimización de su geometría. Cabe destacar que en las simulaciones realizadas tan solo se tomó una molécula de etanol como huésped.

Es evidente que la molécula de etanol se encuentra cerca de la molécula de imidazolio. Su fuerte interacción es consistente con nuestra idea previa, es decir, con la existencia de una interacción preferencial entre el líquido iónico y etanol en el gel de partida. Se podría considerar como un efecto de “co-templating” o dicho de otro modo un doble efecto director de estructura. La interacción entre el etanol y el catión imidazolio podría ser el responsable de la estabilización parcial del líquido iónico en una particular configuración que, a su vez, encaja perfectamente en el esqueleto zeolítico tipo MFI. Por otra parte, el tamaño de la molécula de etanol coincide con la longitud de los poros en zig-zag, es decir, con la distancia que hay entre dos intersecciones de canales consecutivos, donde se encuentran situados dos anillos de imidazolio (afirmación que se basa en la cantidad de líquido iónico encontrado en el composite obtenido con una relación molar [Bmim:zeolita] cercana a 1:4).

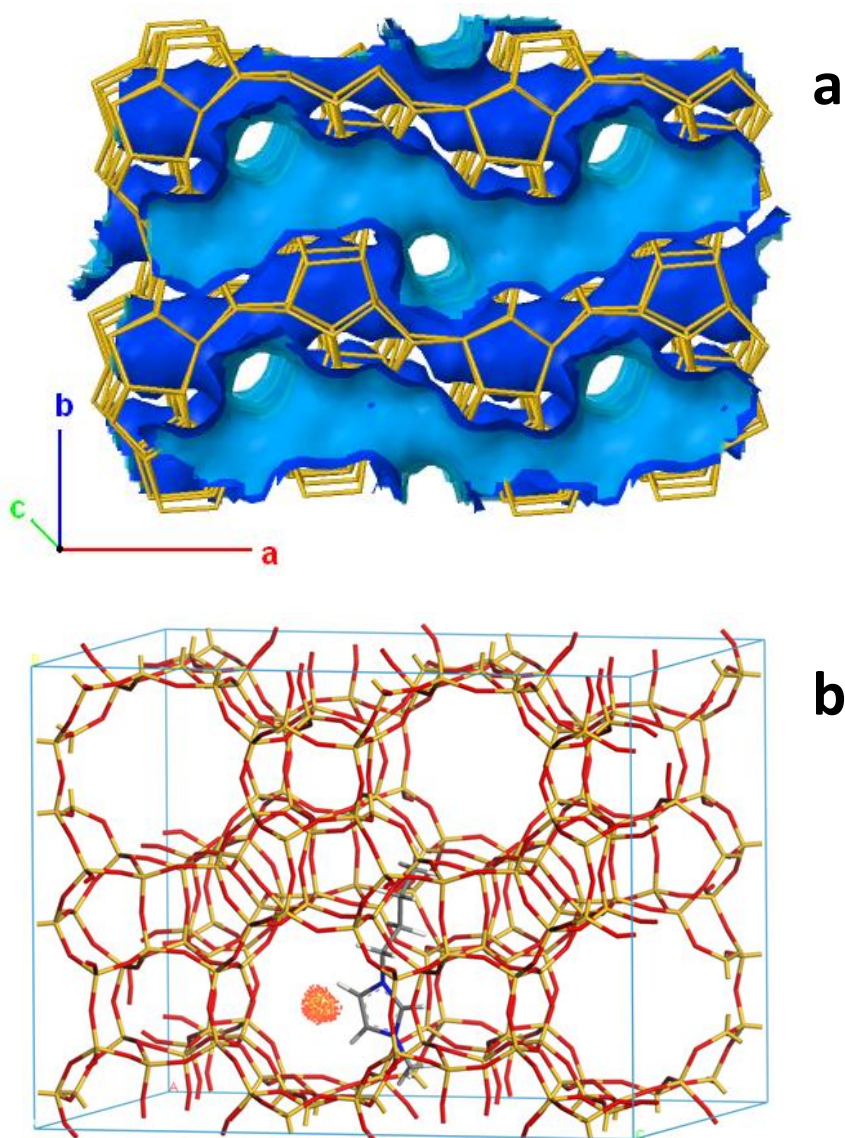


Figura 4-9. Representación de los dos sistemas de canales característicos del esqueleto tipo MFI (a) y posiciones calculadas para las moléculas de etanol y del catión [Bmim]⁺ dentro del esqueleto tipo MFI (b).

Ya se ha puesto de manifiesto en bibliografía no sólo la existencia de este doble efecto plantilla en presencia de un líquido

iónico en la síntesis ionotermal de un AlPO_4 con un esqueleto perteneciente a la familia estructural LTA, sino además la importancia que tiene en dicha síntesis la elección racional del agente codirector de estructura (Fayad *et al.* 2010).

Este resultado justifica la presencia de líquido iónico en la estructura MFI y el por qué se forma dicha estructura cuando el LI no está presente en el gel de síntesis. Si nos fijamos en la posición que ocupa el LI en el material compuesto (atrapado en los canales secundarios) podemos justificar además la presencia de restos de LI a temperaturas de calcinación bastante altas.

No sólo eso, sino que además es lícito pensar que se produce una estabilización adicional de la estructura zeolítica como resultado de la unión que tiene lugar entre las unidades constituyentes del esqueleto zeolítico a través de un acoplamiento sucesivo de unidades de silicio propiciada por la presencia del LI. Lo que justifica a su vez la estabilidad térmica observada en las medidas de termodifracción de la fase MFI obtenida. La disposición en zig-zag de los canales secundarios característicos de esta estructura no permite una fácil evacuación del LI, permaneciendo éste en la estructura del composite a pesar de no actuar como catión de compensación de carga.

La Figura 4-10 muestra cómo se produce el acomodo de cinco moléculas de líquido iónico (nube de puntos rojos) y de cinco moléculas de etanol (nube de puntos verdes) en el seno del esqueleto tipo BEA. El centro de masa de las nubes correspondientes a la molécula de imidazolio se encuentra en la intersección de los canales, tal y como habíamos asumido previamente para el caso del esqueleto tipo MFI. La dispersión de puntos que se observa en cada una de estas

nubes es pequeña, es decir, son muy compactas, lo que significa que la voluminosidad del anillo de imidazolio impide su libre circulación dentro del esqueleto.

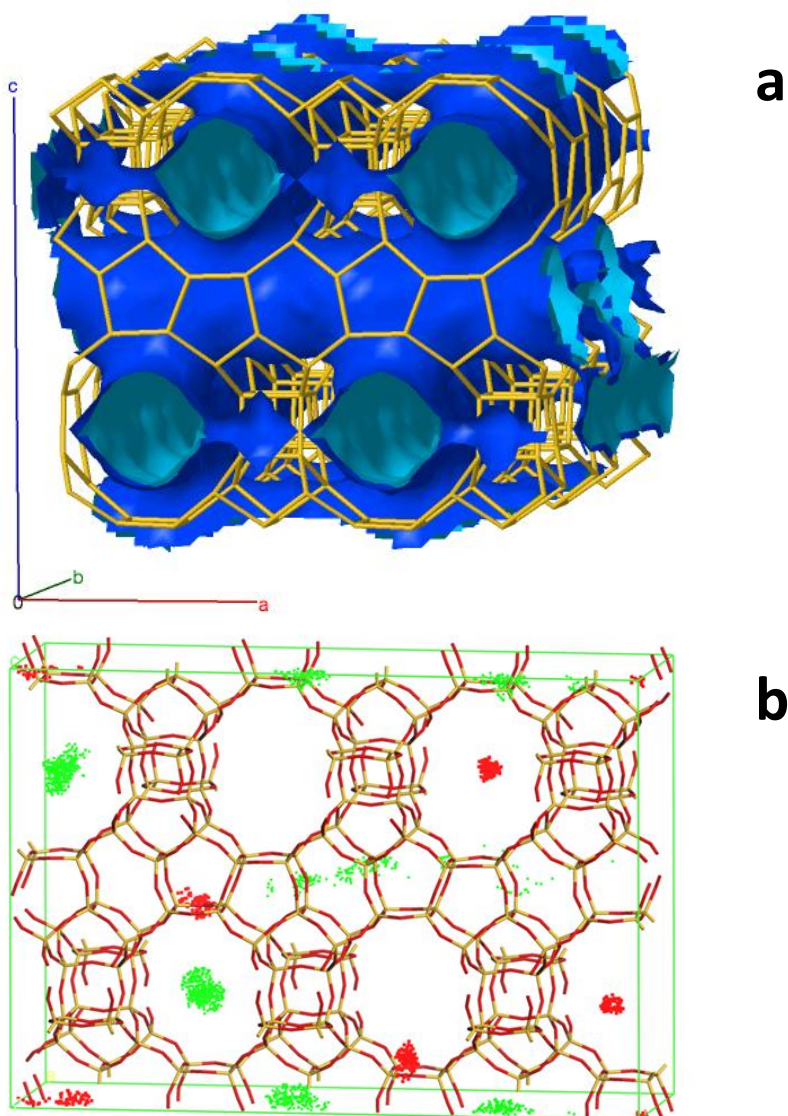


Figura 4-10. Representación de los dos sistemas de canales característicos del esqueleto tipo BEA (a) y posiciones calculadas para las moléculas de etanol (nubes de puntos verdes) y del catión [Bmim]⁺ (nubes de puntos rojos) dentro del esqueleto tipo BEA (b).

Si nos fijamos ahora en las moléculas de etanol, observamos en la figura 4-10 que tienen una mayor movilidad, es decir, pueden “desplazarse” por todo el espacio que tienen disponible a lo largo de los poros centrales del esqueleto tipo BEA. En este caso, el etanol ya no estabiliza los canales de la misma manera que lo hacía en el caso del esqueleto tipo MFI. Es más, los mayores volúmenes de los poros de la estructura BEA permiten que el catión imidazolio ocupe las intersecciones de los canales de esta estructura con sus cadenas alquílicas laterales en el interior dichos canales, orientadas a lo largo del eje x (las dos nubes de puntos situadas más a la derecha en la figura 4-10) o y (las nubes de puntos restantes). Todo ello permite que el agente director de estructura estabilice tanto el sistema de canales como las intersecciones entre estos. Es cierto que en el caso de BEA el etanol no está presente en el gel inicial, pero este resultado inequívocamente confirma el papel ADE del LI en la formación y estabilización de la estructura zeolítica.

En la Tabla 4-3 se recogen los cálculos de estabilización e interacción efectuados sobre los sistemas [Bmim-MFI] y [Bmim-BEA]. Los valores que allí aparecen se han obtenido siguiendo el siguiente protocolo: en primer lugar, se coloca el ADE en la intersección de los canales, renglón seguido se procede a un equilibrado de la estructura mediante cálculos de dinámica molecular y la optimización de la geometría. Es entonces cuando se comparan por una parte la energía tras retirar el ADE con la energía del modelo inicial de zeolita sin haber tenido en cuenta el ADE por otra. La diferencia entre ambas se toma como la energía de desestabilización del esqueleto zeolítico que provoca la presencia de una molécula del agente director de estructura.

Tabla 4-3. Energías de desestabilización causada por la presencia de ADE y energías de interacción Bmim-zeolita [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$].

| Zeolita | MFI | BEA |
|-------------------------------------|---------------|---------------|
| Inicial | -15161 | -15149 |
| Final | -14918 | -14887 |
| Desestabilización por el ADE | 243 | 262 |
| Interacción con el ADE | -43 | -32 |

Como puede apreciarse, en la tabla 4-3 se enumeran las energías de desestabilización para las zeolitas tipo MFI y BEA pero no para la zeolita ANA por la sencilla razón de que esta última no dispone de una red de canales con un diámetro lo suficientemente grandes como para acomodar en su interior a un catión orgánico del tamaño que nos atañe. No obstante, los cationes de sodio poseen un menor tamaño y sí pueden encajar sus cavidades, pudiendo, por tanto, desempeñar estos el papel de agente director de estructura.

Los resultados muestran que el efecto director de estructura debido al catión $[\text{Bmim}]^+$ se limita a estos dos modelos. Si bien, los valores obtenidos para las energías de desestabilización para ambos esqueletos son muy parecidos, la estructura BEA resulta ser menos estable que la MFI por una diferencia de 19 kcal/mol.

Algo parecido ocurre con las energías de interacción entre el catión orgánico y el esqueleto zeolítico; las diferencias entre ambas son pequeñas. La interacción más fuerte se produce entre el catión $[\text{Bmim}]^+$ y el esqueleto tipo MFI (43 kcal/mol), mientras que para el caso de la zeolita BEA dicha interacción es más débil (32 kcal/mol). Diferencias de energía que son menores que la desviación estándar de energía potencial energía en el transcurso de las simulaciones de dinámica molecular.

Podríamos concluir que la formación de un tipo u otro de esqueleto zeolítico depende en gran medida de los complejos que se forman en las etapas previas entre el líquido iónico y los demás componentes presentes en el gel de síntesis. Podemos decir también que las moléculas de $[\text{Bmim}]^+$ se encuentran totalmente aisladas y sin interaccionar en el interior de la estructura de las zeolitas tipo BEA y MFI obtenidas en las distintas síntesis. Sin embargo, los resultados obtenidos en las diferentes modelizaciones efectuadas sugieren que el ADE permanece atrapado dentro de la estructura tipo MFI, adoptando una configuración en la que la cadena alquílica de mayor longitud penetra en las cavidades secundarias características de la estructura. En cuanto a la estructura BEA el catión $[\text{Bmim}]^+$ permanece en las cavidades compensando la carga del esqueleto de la zeolita, desempeñando, esta vez sí, el papel de director de estructura propiamente dicho. Esta aseveración se apoya en evidencias experimentales tales como los cambios producidos en la estructura de la zeolita obtenida en los casos en los que en el proceso de síntesis de la zeolita BEA no se utiliza el líquido iónico.

Sin embargo, la presencia de etanol en el gel de síntesis modifica de forma drástica el comportamiento del sistema, pasando de inducir la formación de la zeolita BEA a hacer lo propio con la MFI. Es por tanto lícito pensar que las interacciones LI-etanol desempeñan un papel fundamental favoreciendo la formación de la estructura tipo MFI en detrimento de la BEA.

Como hemos podido comprobar, si bien es cierto que los resultados obtenidos hasta ahora presentan diferencias energéticas a la hora de explicar las diferentes estabilidades de los distintos esqueletos zeolíticos obtenidos en función del líquido iónico utilizado en las

síntesis correspondientes, dichas diferencias son exiguas, llegando a ser tan sólo del orden de unas pocas kcal/mol.

Con el objetivo de obtener unos resultados más clarificadores y contundentes en este sentido, se están llevando a cabo una serie de simulaciones de dinámica molecular con un enfoque diferente modificándose drásticamente el punto de partida de las mismas. En éstas se siguen las propuestas mecanicistas aparecidas en bibliografía en las que se proponen modelos moleculares detallados que contienen suficientes detalles como para ser utilizados para la simulación computacional (Kirschhock *et al.* 1999a; Kirschhock *et al.* 1999b; Ravishankar *et al.* 1999). En esencia, la propuesta de estos autores consiste en que la formación de los esqueletos tipo MFI y MEL se produce inicialmente a partir de la formación de un clúster de Si_{33} y la posterior agregación del mismo (Kirschhock *et al.* 2001).

Se obtiene un cambio drástico y sorprendente en los resultados de dichas simulaciones si consideramos dicho precursor Si_{33} . En la figura 4-11 se representan los estados inicial y final de los sistemas constituidos por el precursor Si_{33} y los distintos cationes orgánicos considerados. Se observa que la posición del agente director de estructura respecto al precursor difiere considerablemente en función de la naturaleza de las cadenas alquílicas sustituyentes del catión de imidazolio. Así, cuando tenemos cadenas C4 (butilo) y C6 (hexilo) su posición permanece constante a lo largo del tiempo de simulación (50 ps); pero para la cadena lateral C2 (etilo) el catión orgánico se "escapa" del canal inicial y tiende a colocarse por encima del precursor Si_{33} , lo cual podría ocasionar un colapso del canal inicial. Si bien es cierto que dicho proceso no se ha observado en el transcurso de nuestras

simulaciones, si han sido reportadas en bibliografía para el caso de los cationes de tetraalquilamonio.

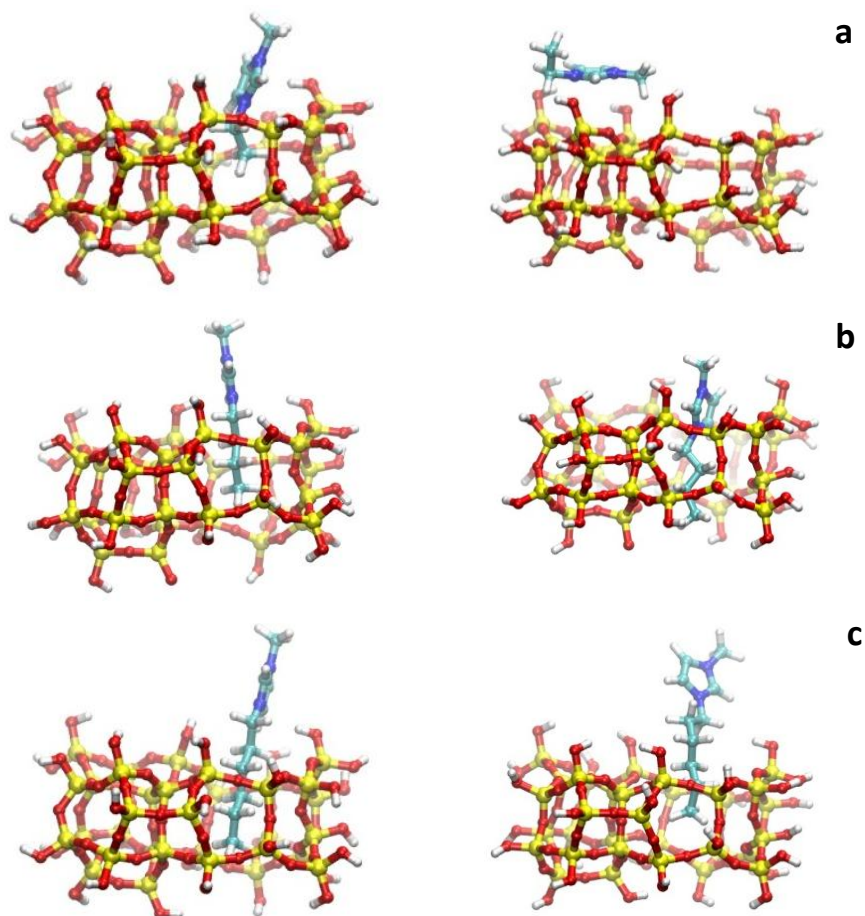


Figura 4-11. Representación de los estados iniciales (columna de la izquierda) y finales (columna de la derecha) correspondientes a los sistemas constituidos por el precursor Si₃₃ y los cationes [Emim]⁺ (a), [Bmim]⁺ (b) y [Hexmim]⁺ (c).

En vista de los resultados obtenidos podemos decir que una cadena “corta” no logra estabilizar el precursor y, por consiguiente, no se ve favorecida la formación de la zeolita tipo MFI.

Otro aspecto ciertamente curioso lo constituye el hecho de que el catión $[\text{Emim}]^+$ tiende a ocupar la posición correspondiente a los canales en zig-zag característicos de la estructura MFI y que ya fueron descritos con anterioridad (figura 4-9a). Tal hecho no es intrascendente sino todo lo contrario ya que de esta forma, el catión $[\text{Emim}]^+$ aún podría ser capaz de "estabilizar" un sistema de canales. Justamente es lo que sucede con la muestra ANZ55 en la que obtenemos un esqueleto zeolítico tipo TON con un sistema de canales 1D (Figura 4-12a). En la figura 4-12b se muestran las grandes similitudes que presentan los esqueletos zeolíticos MFI y TON.

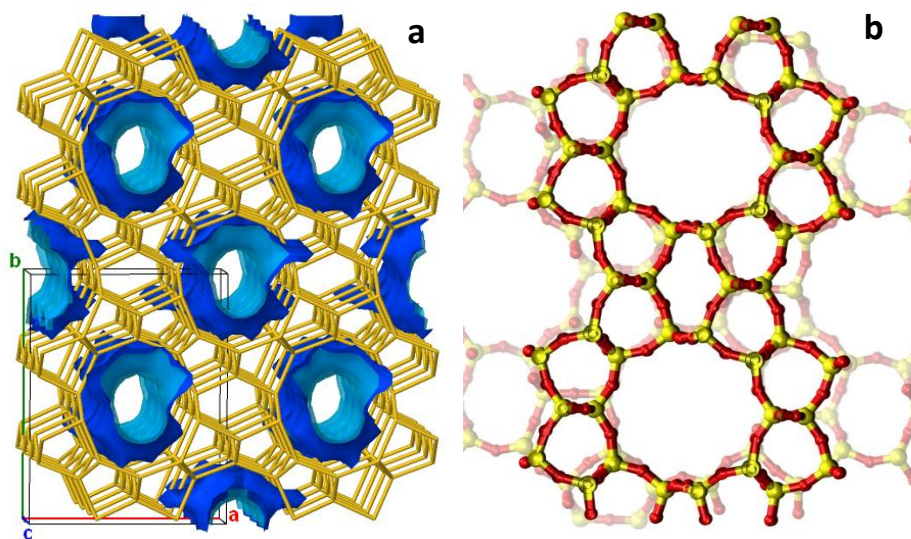


Figura 4-12. Representación de la estructura TON en la que se muestra además el sistema de canales 1D (a) y superposición en 2D de las estructuras MFI (marca de agua) y TON (color sólido) (b).

Una de las hipótesis sobre las que trabajamos en estos momentos es la siguiente: los cationes orgánicos cuyos sustituyentes son cadenas alquílicas de butilo y hexilo logran estabilizar el sistema de canales característico de la estructura MFI por medio de interacciones de tipo

Van der Waals, quedando alojados los anillos de imidazolio en las intersecciones de los canales. Cuando la cadena alquílica es un grupo etilo, el precursor Si_{33} considerado no es estable debido a la falta de interacciones del tipo Van der Waals, y no se obtiene la red MFI. No obstante, todavía puede estabilizar la intersección de los canales por medio de interacciones electrostáticas (efecto dependiente de la concentración y de la presencia en el sistema de otros codisolventes). Por otra parte, en este último caso el template tiene una mayor movilidad y al no estar anclado es susceptible de deslizarse fuera del canal inicial y moverse a lo largo del sistema de canales con cierta facilidad. Como hemos comentado anteriormente la red tipo TON se adapta perfectamente a dichos requerimientos.

En la tabla 4-4 se enumeran los valores correspondientes a las interacciones del tipo Van der Waals y electrostáticas que resultan de los cálculos efectuados para los sistemas formados por diferentes cationes orgánicos $[\text{Emim}]^+$, $[\text{Bmim}]^+$ y $[\text{Hexmim}]^+$ y las estructuras MFI y TON completamente formadas (no para el precursor Si_{33}).

Tabla 4-4. Energías de interacción [kcal/mol] correspondientes a los diferentes cationes considerados y los esqueletos tipo MFI y TON.

| Tipo de Interacción | Zeolita | $[\text{Emim}]^+$ | $[\text{Bmim}]^+$ | $[\text{Hexmim}]^+$ |
|----------------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Van der Waals | MFI | -1318 | -1337 | -1354 |
| | TON | -931 | -945 | -973 |
| electrostática | MFI | -66700 | -66707 | -66707 |
| | TON | -41705 | -41706 | -41719 |

Como era de esperar la extensión de las interacciones aumenta con la longitud de la cadena alquílica. Adicionalmente se observa que las interacciones con la red zeolítica MFI son superiores en todos los casos. Razón por la cual dicha estructura está siempre presente, incluso

en aquellas situaciones en las que el "factor geométrico " favoreciera la formación de TON exclusivamente.

1. **BIBLIOGRAFÍA:**

Adams, C. J.; Bradley, A. E. y Seddon, K. R. The Synthesis of Mesoporous Materials Using Novel Ionic Liquid Templates in Water. *Australian Journal of Chemistry*, 2001, 54(11), 679-681.

Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7), 5648-5652.

Bhargava, B. L.; Yasaka, Y. y Klein, M. L. Computational studies of room temperature ionic liquid-water mixtures. *Chemical Communications*, 2011, 47(22), 6228-6241.

Bowers, J.; Butts, C. P.; Martin, P. J.; Vergara-Gutierrez, M. C. y Heenan, R. K. Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ionic Liquids. *Langmuir*, 2004/03/01 2004, 20(6), 2191-2198.

Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A. y Welton, T. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001 2001, 3(23), 5192-5200.

Cao, Y.; Chen, Y.; Sun, X.; Zhang, Z. y Mu, T. Water sorption in ionic liquids: kinetics, mechanisms and hydrophilicity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(35), 12252-12262.

Danten, Y.; Cabaço, M. I. y Besnard, M. Interaction of Water Highly Diluted in 1-Alkyl-3-methyl Imidazolium Ionic Liquids with the PF₆⁻ and BF₄⁻ Anions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009/03/26 2009, 113(12), 2873-2889.

Dauber-Osguthorpe, P.; Roberts, V. A.; Osguthorpe, D. J.; Wolff, J.; Genest, M. y Hagler, A. T. Structure and energetics of ligand binding to proteins: Escherichia coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, 1988, 4(1), 31-47.

Fang, D.-W.; Sun, Y.-C. y Wang, Z.-W. Solution Enthalpies of Ionic Liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride. *Journal of chemical & engineering data*, 2008/01/01 2008, 53(1), 259-261.

Fayad, E. J.; Bats, N.; Kirschhock, C. E. A.; Rebours, B.; Quoineaud, A.-A. y Martens, J. A. A Rational Approach to the Ionothermal Synthesis of an AlPO₄ Molecular Sieve with an LTA-Type Framework. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(27), 4689-4692.

Feng, S. y Voth, G. A. Molecular dynamics simulations of imidazolium-based ionic liquid/water mixtures: Alkyl side chain length and anion effects. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 294(1–2), 148-156.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheesman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E. y Burant, J. C. Gaussian 03. [Version for Revision E.01. Pittsburgh, 2003. Designers: Gaussian Inc.

Hanke, C. G. y Lynden-Bell, R. M. A simulation study of water-dialkylimidazolium ionic liquid mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, Oct 2 2003, 107(39), 10873-10878.

Heimer, N. E.; Del Sesto, R. E.; Meng, Z.; Wilkes, J. S. y Carper, W. R. Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 2006, 124(1–3), 84-95.

Jiang, W.; Wang, Y. T. y Voth, G. A. Molecular dynamics simulation of nanostructural organization in ionic liquid/water mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, May 2007, 111(18), 4812-4818.

Kempton, V. y Kirchner, B. The role of hydrogen atoms in interactions involving imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 972(1–3), 22-34.

Kirschhock, C. E. A.; Buschmann, V.; Kremer, S.; Ravishankar, R.; Houssin, C. J. Y.; Mojet, B. L.; Van Santen, R. A.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A. y Martens, J. A. Zeosil Nanoslabs: Building Blocks in nPr₄N⁺-Mediated Synthesis of MFI Zeolite. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(14), 2637-2640.

Kirschhock, C. E. A.; Ravishankar, R.; Van Looveren, L.; Jacobs, P. A. y Martens, J. A. Mechanism of transformation of precursors into nanoslabs in the early stages of MFI and MEL zeolite formation from TPAOH-TEOS-H₂O and TBAOH-TEOS-H₂O mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999a, 103(24), 4972-4978.

Kirschhock, C. E. A.; Ravishankar, R.; Verspeurt, F.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A. y Martens, J. A. Identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS-H₂O system. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999b, 103(24), 4965-4971.

Lee, C.; Yang, W. y Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 1988, 37(2), 785-789.

Lewis, D. W.; Freeman, C. M. y Catlow, C. R. A. Predicting the Templating Ability of Organic Additives for the Synthesis of Microporous Materials. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995/07/01 1995, 99(28), 11194-11202.

Ma, Z.; Yu, J. y Dai, S. Preparation of Inorganic Materials Using Ionic Liquids. *Advanced Materials*, 2010, 22(2), 261-285.

Maple, J. R.; Dinur, U. y Hagler, A. T. Derivation of force fields for molecular mechanics and dynamics from ab initio energy surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, August 1, 1988 1988, 85(15), 5350-5354.

Martínez Blanes, J. M.; Szyja, B. M.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Hensen, E.; Odriozola, J. A. y Ivanova, S. Multiple Zeolite Structures from One Ionic Liquid Template. *Chemistry – A European Journal*, 2013, 19(6), 2122-2130.

Méndez-Morales, T.; Carrete, J.; Cabeza, O.; Gallego, L. J. y Varela, L. M. Molecular Dynamics Simulations of the Structural and Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquid Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011/09/29 2011, 115(38), 11170-11182.

Mignoni, M. L.; De Souza, M. O.; Pergher, S. B. C.; De Souza, R. F. y Bernardo-Gusmao, K. Nickel oligomerization catalysts heterogenized on zeolites obtained using ionic liquids as templates. *Applied Catalysis a-General*, Feb 10 2010, 374(1-2), 26-30.

Morris, R. E. Ionothermal synthesis-ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials. *Chemical Communications*, 2009 2009, (21), 2990-2998.

Ortega, J.; Vreekamp, R.; Marrero, E. y Penco, E. Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylpyridinium Tetrafluoroborate and Its Mixtures with Water and Alkanols. *Journal of chemical & engineering data*, 2007/11/01 2007, 52(6), 2269-2276.

Parnham, E. R. y Morris, R. E. Ionothermal Synthesis of Zeolites, Metal–Organic Frameworks, and Inorganic–Organic Hybrids. *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40(10), 8.

Raabe, G. y Köhler, J. Thermodynamical and structural properties of binary mixtures of imidazolium chloride ionic liquids and alcohols from molecular simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(14), 144503.

Raju, S. G. y Balasubramanian, S. Aqueous Solution of [bmim][PF₆]: Ion and Solvent Effects on Structure and Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009/04/09 2009, 113(14), 4799-4806.

Ravishankar, R.; Kirschhock, C. E. A.; Knops-Gerrits, P. P.; Feijen, E. J. P.; Grobet, P. J.; Vanoppen, P.; De Schryver, F. C.; Mieke, G.; Fuess, H.; Schoeman, B. J.; Jacobs, P. A. y Martens, J. A. Characterization of nanosized material extracted from clear suspensions for MFI zeolite synthesis. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(24), 4960-4964.

Reif, F. 1965. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Edition ed. New York: McGraw-Hill.

Schröder, C.; Rudas, T.; Neumayr, G.; Benkner, S. y Steinhäuser, O. On the collective network of ionic liquid/water mixtures. I. Orientational structure. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(23), 234503.

Shayib, R. M.; George, N. C.; Seshadri, R.; Burton, A. W.; Zones, S. I. y Chmelka, B. F. Structure-Directing Roles and Interactions of Fluoride and Organocations with Siliceous Zeolite Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 2011/11/23 2011, 133(46), 18728-18741.

Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Hayamizu, K. y Watanabe, M. Magnitude and Directionality of Interaction in Ion Pairs of Ionic Liquids: Relationship with Ionic Conductivity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005/09/01 2005, 109(34), 16474-16481.

Wu, B.; Liu, Y.; Zhang, Y. y Wang, H. Probing Intermolecular Interactions in Ionic Liquid–Water Mixtures by Near-Infrared Spectroscopy. *Chemistry – A European Journal*, 2009a, 15(28), 6889-6893.

Wu, B.; Zhang, Y. y Wang, H. Insight into the Intermolecular Interactions in Bmim BF₄/ Amim Cl-Ethanol-Water Mixtures by Near-Infrared Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, Sep 10 2009b, 113(36), 12332-12336.

Zahn, S. y Kirchner, B. Validation of Dispersion-Corrected Density Functional Theory Approaches for Ionic Liquid Systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008/09/11 2008, 112(36), 8430-8435.

Zahn, S.; Wendler, K.; Delle Site, L. y Kirchner, B. Depolarization of water in protic ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011 2011, 13(33), 15083-15093.

Zhang, J.; Ma, Y.; Shi, F.; Liu, L. y Deng, Y. Room temperature ionic liquids as templates in the synthesis of mesoporous silica via a sol–gel method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 119(1–3), 97-103.

Zhang, L.; Xu, Z.; Wang, Y. y Li, H. Prediction of the Solvation and Structural Properties of Ionic Liquids in Water by Two-Dimensional Correlation

Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry B, 2008/05/01 2008, 112(20), 6411-6419.

Zhang, Q.-G.; Wang, N.-N.; Wang, S.-L. y Yu, Z.-W. Hydrogen Bonding Behaviors of Binary Systems Containing the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoroacetate and Water/Methanol. The Journal of Physical Chemistry B, 2011/09/29 2011, 115(38), 11127-11136.

Zhong, X.; Fan, Z.; Liu, Z. y Cao, D. Local Structure Evolution and its Connection to Thermodynamic and Transport Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Water Mixtures by Molecular Dynamics Simulations. The Journal of Physical Chemistry B, 2012/03/15 2012, 116(10), 3249-3263.

CONCLUSIONES GENERALES:

No deja de ser sorprendente la variedad de fases cristalinas (zeolíticas y no zeolíticas), tamaños y morfologías de partículas obtenidas a lo largo de la presente investigación y todo ello con la modificación de tan sólo uno de los numerosos parámetros de síntesis.

Es precisamente el elevado número de variables que entran en juego en el proceso y por ende la ingente cantidad de síntesis necesarias para conseguir hacer un barrido de las mismas dentro de un rango adecuado, lo que hace ciertamente difícil la exposición de forma clara y concisa y sencilla de todas y cada una de las conclusiones. Tanto fue así que previamente al trabajo de laboratorio propiamente dicho, se hizo necesaria una planificación de las síntesis a llevar a cabo, realizando para ello un análisis multivariable.

El desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral consistió en un primer momento en la optimización de los parámetros de síntesis de zeolitas usando una serie de líquidos iónicos que actúan como agentes directores de estructura. Por otra parte se compara la organización de las estructuras zeolíticas (así como las variaciones que tienen lugar en dicha organización) con los resultados procedentes de los estudios mecanocuánticos llevados a cabo sobre estos sistemas.

Nos disponemos sin más dilación a enumerar las conclusiones extraídas en base a los resultados obtenidos y expuestos a lo largo de esta memoria.

1. Se ha puesto de manifiesto la importancia de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{LI}$. Así, utilizando TEOS como fuente de silicio, una relación inferior a 25 favorece la formación de estructuras pseudozeolíticas caracterizadas por esqueletos interrumpidos; valores por encima de 1000 conducen a la obtención de fases amorfas y valores próximos a 250 inducen la obtención de zeolitas tipo MFI con un alto grado de cristalinidad y ausencia de fase amorfa.
2. El tipo de esqueleto zeolítico obtenido presenta una fuerte dependencia con la fuente de silicio empleada en la síntesis (en presencia del líquido iónico $[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{SO}_3$). Las familias zeolíticas obtenidas fueron MFI para el caso del TEOS, BEA para el AEROSIL[®] y LUDOX[®] y ANA para el Metasilicato sódico.

La obtención de estructuras diferentes sugiere distintos grado de organización de las micelas en el seno del gel de reacción. Esto también puede ser el origen de los diferentes papeles que juega el líquido iónico en cada una de las estructuras finales. En una actúa como catión de compensación de carga, en otra como una especie que queda alojada en las cavidades zeolítica y en otra simplemente no juega papel alguno.

La organización de las micelas, y más precisamente, la interacción de los clústeres formados por el LI y el disolvente (H_2O y/o EtOH) se ha estudiado por métodos mecanocuánticos (E_{mim}). Se deduce de los mismos que la

organización en si, no depende sólo de la presencia del LI, sino más bien del conjunto LI-H₂O-EtOH.

3. El tipo de esqueleto zeolítico obtenido en ausencia de líquido iónico también varía según la fuente de silicio utilizada. Se obtiene la estructura MFI para el caso del TEOS, MOR para el AEROSIL® y una mezcla de MOR y MFI para el LUDOX®. Salvo para el caso del AEROSIL®, que se obtiene la fase MOR pura, en el resto de los casos, las zeolitas se obtiene mezcladas con fases silíceas no zeolíticas como son el cuarzo, la tridimita o la cristobalita.

Aparece una nueva clase de esqueleto zeolítico (MOR) que presenta anillos de 12 miembros al igual que la BEA.

4. La estabilidad de las zeolitas obtenidas en presencia de los diferentes líquidos iónicos presentan una estabilidad térmica significativamente superior a la que presentan aquellas que han sido obtenidas sin la intervención de los mismos. Tal hecho se justifica en virtud de la estabilización adicional que le confiere las interacciones que se establecen entre el líquido iónico orgánico y el esqueleto zeolítico inorgánico.
5. Exceptuando el caso de la analcima, cuyas cavidades son demasiado pequeñas, todas las zeolitas sintetizadas muestran numerosas evidencias de la presencia del catión alquil-metilimidazolio en su interior.

6. Las propiedades espectroscópicas del catión orgánico encerrado en la estructura zeolítica presenta notables diferencias si las comparamos con las del catión libre. Ítem más, dichas diferencias nos hacen pensar en que la interacción antes mencionada tiene lugar preferencialmente a través de los átomos de carbono del anillo, y más concretamente con el átomo C2. Tanto es así que estamos seguros que en algunos casos dicha interacción llega a ser tan importante que incluso puede conllevar la pérdida del carácter aromático por parte del catión, pasando dicho carbono de una hibridación tipo sp^2 a otra sp^3 .

Con objeto de arrojar luz sobre este aspecto se están llevando a cabo una serie de estudios teóricos de simulación apoyados con diversos datos espectroscópicos que así lo corroboran.

7. La sustitución del anión $CH_3SO_3^-$ por Cl^- del LI no tiene consecuencias en lo que a fase zeolítica respecta, independientemente de la fuente de silicio utilizada. Tan sólo se observan diferencias en la microestructura de las muestras obtenidas con TEOS, apareciendo para el caso del ion Cl^- un conjunto de microesferas constituidas por cristales prismáticos aglomerados. Fenómeno que se explica por la aparición de un doble efecto plantilla.
8. La modificación de la longitud de una de las cadenas alifáticas del catión imidazolio, usando como fuente de

silicio el TEOS, provoca una modificación de los parámetros reticulares de la zeolita MFI. Se encuentra que cuanto menor es la longitud de la cadena, mayor es la variación que experimenta el parámetro c y mayor es la probabilidad de tener una muestra constituida por mezcla de zeolitas.

Los cálculos teóricos realizados sobre estos sistemas mostraron una orientación preferencial coplanar con respecto al precursor Si33 para el catión $[\text{Emim}]^+$; orientación que favorece la formación de estructuras tipo TON que posee sistemas de canales monodimensionales, a diferencia de los de los cationes $[\text{Bmim}]^+$ y $[\text{Hexmim}]^+$ que inducen la formación de estructuras tipo MFI con un sistema de canales tridimensionales interconectados.

9. la agitación de los reactores durante el tratamiento hidrotermal provoca un aumento de la homogeneidad macroscópica del material final obtenido (muestras en forma de polvo y total ausencia de monolitos) y a su vez a un aumento de la heterogeneidad en lo referente a las fases obtenidas y morfologías presentes. Este último efecto se achaca a una continua inestabilidad de las micelas formadas así como a una disminución en la velocidad de cristalización de la estructura zeolítica.

A pesar de que el trabajo de investigación realizado abarca un total de nueve variables en el proceso de síntesis, en la presente memoria se han presentado tan sólo los resultados y conclusiones que

hacen referencia únicamente a tres parámetros, dos de ellos composicionales y otro operacional.

Los datos aquí presentados constituyen tan sólo una parte del estudio global llevado a cabo y no hacen más que destacar algunos aspectos referentes a la síntesis de zeolitas utilizando líquidos iónicos como plantilla.

Así, las perspectivas de futuro están claras. Se pretende en primer lugar completar el estudio de los resultados obtenidos de las más de 150 experiencias de síntesis llevadas a cabo para configurar un diagrama de fases en el que se muestren las regiones de estabilidad de las fases zeolíticas en función de todos los parámetros estudiados.

Del mismo modo, como se ha comentado en el capítulo IV, los resultados experimentales se están contrastando con los resultados que nos están proporcionando los estudios teóricos que se están llevando a cabo en estos momentos. Con ello se pretende comprender el papel que juegan tanto los LIs como los distintos disolventes y reactivos.

De este modo, podremos obtener un modelo estructural en el que se muestre de qué forma se encuentran los diferentes cationes orgánicos dentro de las cavidades y de este modo utilizarlo como punto de partida para poder llevar a cabo el ajuste de las estructuras por el método Rietveld.

Por último, reseñar que los primeros ensayos catalíticos realizados muestran resultados prometedores. Un resumen de los mismos se presenta en el anexo II.

ANEXO I:
CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LAS
FAMILIAS DE ZEOLITAS OBTENIDAS

A lo largo de la presente memoria, con objeto de intentar explicar diferentes observaciones experimentales, se han hecho continuas alusiones a una serie de aspectos y características estructurales de las zeolitas sintetizadas en este trabajo de investigación.

Para no interrumpir continuamente el discurso y perder el hilo de tales discusiones/conclusiones, se optó por añadir al final de la memoria un anexo en el que se dieran a conocer los aspectos estructurales más significativos de las familias de zeolitas más relevantes y que con más frecuencia aparecen.

Todos los datos que aparecen en el presente anexo han sido obtenidos de la web de la *International Zeolite Association* (IZA) *Database of Zeolite Structures*: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Los modelos moleculares tridimensionales han sido obtenidos utilizando el subprograma de Java **JMOL**.

Las familias que se exponen son la tipo ANA, la MFI, la TON, la BEA y la MOR

1. ESQUELETO TIPO ANA:

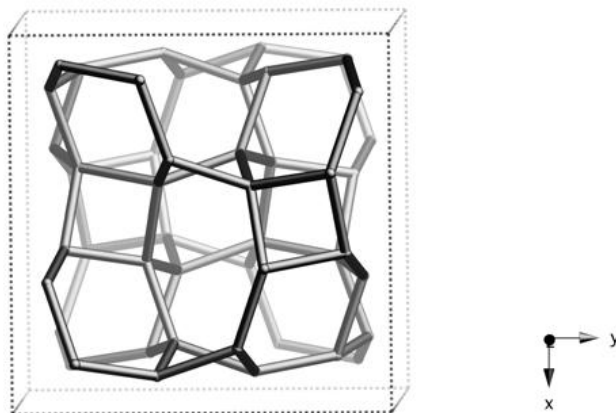


Figura A-1. Esqueleto visto a lo largo de la dirección [001].

Grupo espacial: Ia-3d (cúbico)

Parámetros de celdilla:

$$a = 13.567 \text{ \AA} \quad b = 13.567 \text{ \AA} \quad c = 13.567 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.000^\circ \quad \beta = 90.000^\circ \quad \gamma = 90.000^\circ$$

Volumen : 2497.19 \AA^3

Densidad de esqueleto: 19.2 T/1000 \AA^3

Tamaño de los anillos (átomos T): 8 6 4

Sistema de canales: 3-dimensional

Volumen ocupable*: 50.63 \AA^3

Volumen accesible**: 2.03 %

Los Canales que presenta esta estructura son irregulares y están formados anillos de 8 miembros muy distorsionados. Como puede verse en la figura A-2.

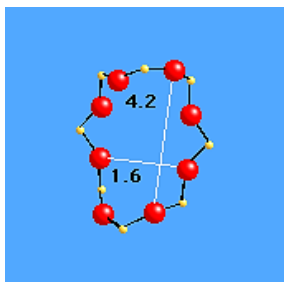


Figura A-2. Anillos 8-rings vistos a lo largo de la dirección [110].

Esta estructura no posee un sistema de canales con un diámetro lo suficientemente grande como para que pueda permitir alojar especies tales como el $[\text{Bmim}]^+$ (figura A-3).

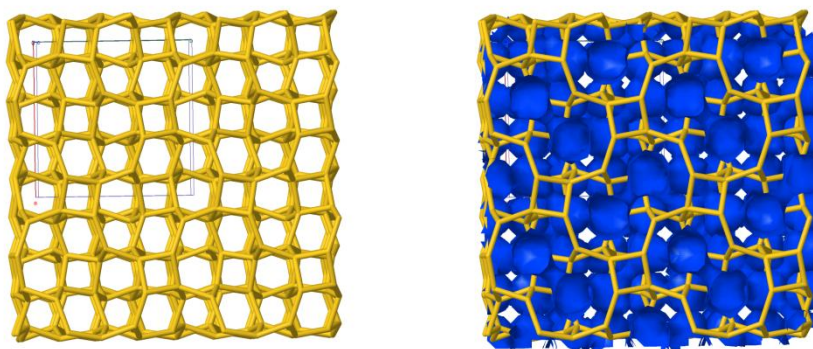


Figura A-3. Esqueleto visto a lo largo de la dirección [001] mostrando el sistema de canales.

*El “*volumen ocupable*” representa la fracción de volumen disponible en la celda unidad que puede ser visitada por una hipotética molécula de agua esférica de radio 1.4 Å. El *volumen disponible* es el

volumen que queda libre tras sustraer los volúmenes de las esferas atómicas de Van der Waals.

**El “*volumen accesible*” indica la porción del “*volumen ocupable*” que se extiende a lo largo de todas las celdas unidad. Algunos poros/cavidades poseen ventanas que son demasiado pequeñas para permitir el acceso de moléculas de agua y por lo tanto representan regiones ocupables aisladas.

2. ESQUELETO TIPO MFI:

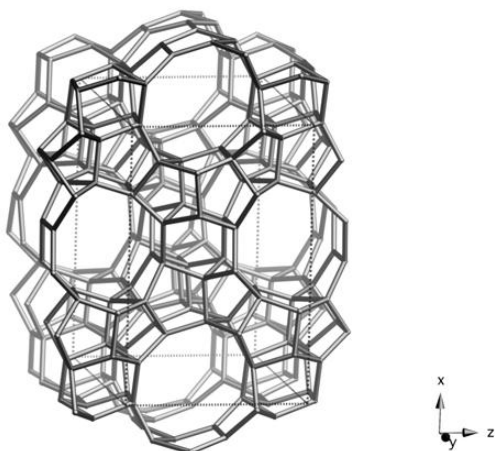


Figura A-3. Esqueleto visto a lo largo de la dirección [010].

Grupo espacial: Pnma (ortorrómbico)

Parámetros de celdilla:

$$a = 20.090 \text{ \AA} \quad b = 19.738 \text{ \AA} \quad c = 13.142 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.000^\circ \quad \beta = 90.000^\circ \quad \gamma = 90.000^\circ$$

Volumen : 5211.28 \AA^3

Densidad de esqueleto: 18.4 T/1000 \AA^3

Tamaño de los anillos (átomos T): 10 6 5 4

Sistema de canales: 3-dimensional

Volumen ocupable: 511.01 \AA^3

Volumen accesible: 9.81 %

Los Canales que presenta esta estructura transcurren a lo largo de las direcciones $[100]$ y $[010]$ y se encuentran interconectados entre sí. La notación del sistema de canales sería $\{[100] \text{ } 10 \text{ } 5.1 \times 5.5 \leftrightarrow [010] \text{ } 10 \text{ } 5.3 \times 5.6\}$. Nótese que el sistema de canales que discurre a lo largo del eje cristalográfico b lo hace en zig-zag (figura A-4).

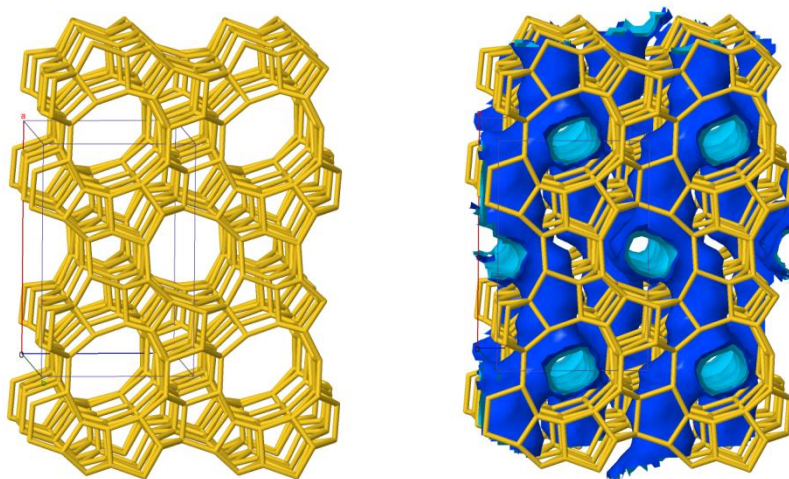


Figura A-4. Esqueleto visto a lo largo de la dirección $[010]$ mostrando el sistema de canales.

A diferencia de lo que sucedía con el esqueleto tipo ANA, aquí los anillos de 10 miembros presentan baja distorsión (figura A-5).

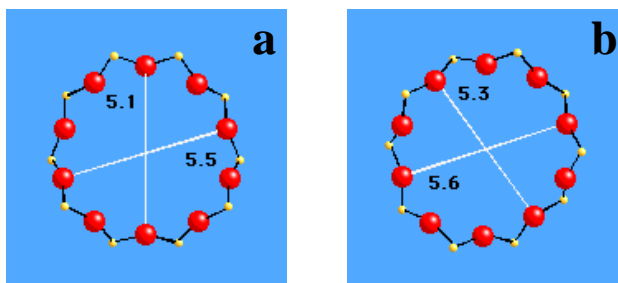


Figura A-5. Anillos 10-rings vistos a lo largo de la dirección $[100]$ (a) y $[010]$ (b).

3. ESQUELETO TIPO TON:

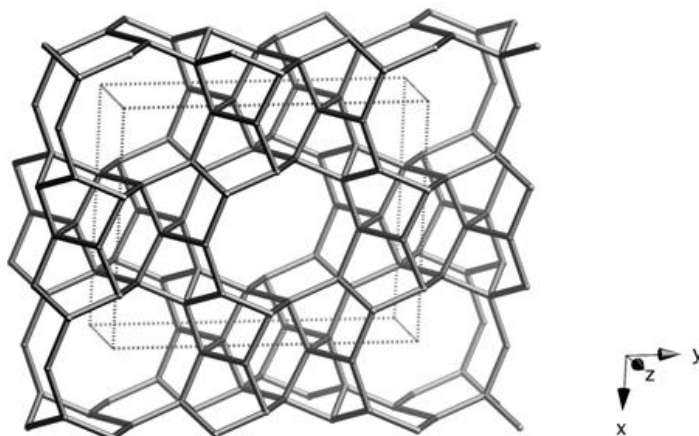


Figura A-5. Esqueleto visto a lo largo de la dirección [001].

Grupo espacial: Cmc₂m (ortorrómbico)

Parámetros de celdilla:

$$a = 14.105 \text{ \AA} \quad b = 17.842 \text{ \AA} \quad c = 5.256 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.000^\circ \quad \beta = 90.000^\circ \quad \gamma = 90.000^\circ$$

Volumen : 1322.73 \AA^3

Densidad de esqueleto: 18.1 T/1000 \AA^3

Tamaño de los anillos (átomos T): 10 6 5

Sistema de canales: 1-dimensional

Volumen ocupable: 106.34 \AA^3

Volumen accesible: 8.04 %

Los Canales que presenta esta estructura transcurren a lo largo de la dirección [100] paralelos y no se encuentran interconectados entre sí. La notación del sistema de canales sería [001] **10** 4.6 x 5 (figura A-6).

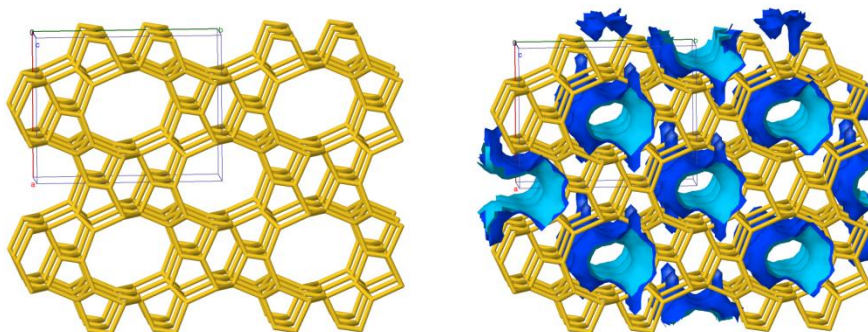


Figura A-6. Esqueleto visto a lo largo de la dirección [001] mostrando el sistema de canales.

Igual que en la estructura tipo MFI, los anillos de 10 miembros presentan baja distorsión (figura A-7).

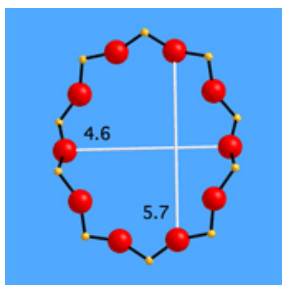


Figura A-7. Anillo 10-ring visto a lo largo de la dirección [001].

4. ESQUELETO TIPO BEA:

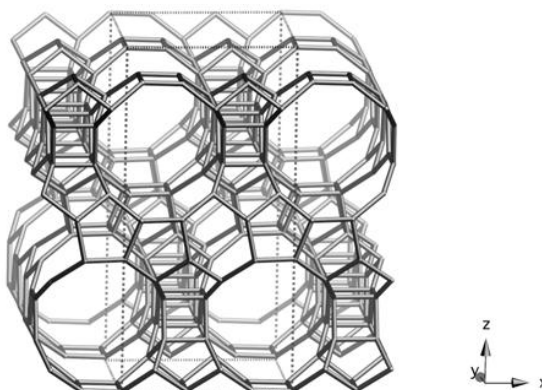


Figura A-8. Esqueleto visto a lo largo de la dirección [010].

Grupo espacial: P4₁22 (tetragonal)

Parámetros de celdilla:

$$a = 12.632 \text{ \AA} \quad b = 12.632 \text{ \AA} \quad c = 26.186 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.000^\circ \quad \beta = 90.000^\circ \quad \gamma = 90.000^\circ$$

Volumen : 4178.43 Å³

Densidad de esqueleto: 15.3 T/1000 Å³

Tamaño de los anillos (átomos T): 12 6 5 4

Sistema de canales: 3-dimensional

Volumen ocupable: 857.32 Å³

Volumen accesible: 20.52 %

Los Canales que presenta esta estructura transcurren a lo largo de las direcciones [100] y [001] y se encuentran interconectados entre sí.

La notación del sistema de canales sería $\{<100> \mathbf{12} \ 6.6 \times 6.7 \ \leftrightarrow \ [001] \mathbf{12} \ 5.6 \times 5.6\}$ (figura A-9).

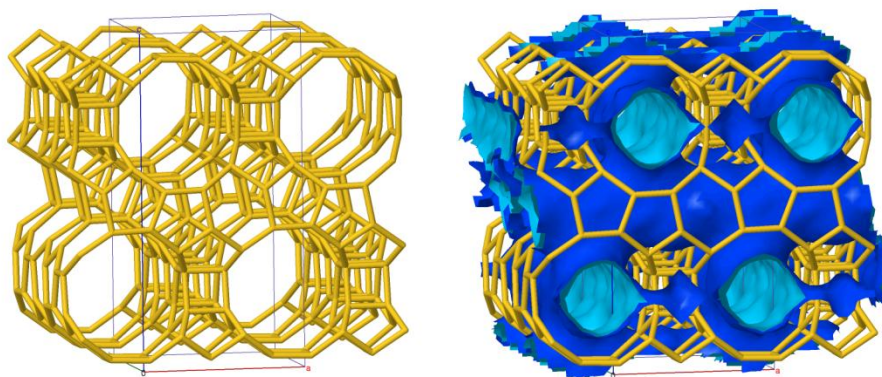


Figura A-9. Esqueleto visto a lo largo de la dirección $[001]$ mostrando el sistema de canales.

En la figura A-10 se muestran los anillos de 12 miembros correspondientes a las dos familias de canales perpendiculares entre sí.

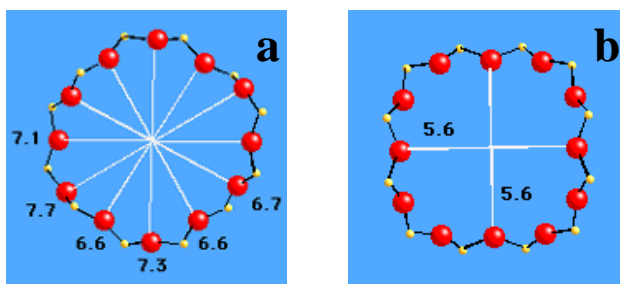


Figura A-10. Anillos 12-rings vistos a lo largo de la dirección $[100]$ (a) y $[001]$ (b).

1. ESQUELETO TIPO MOR:

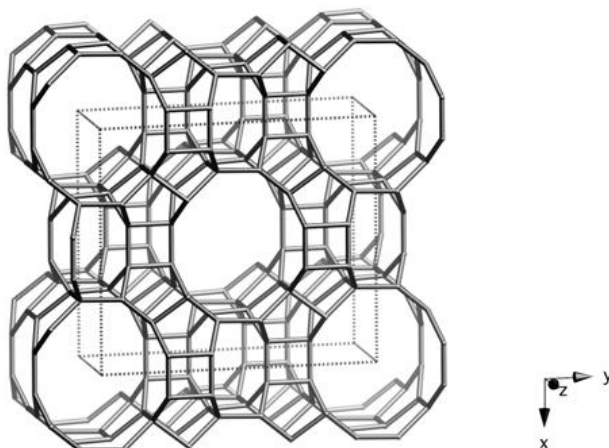


Figura A-11. Esqueleto visto a lo largo de la dirección [001].

Grupo espacial: Cmc₂m (ortorrómbico)

Parámetros de celdilla:

$$a = 18.256 \text{ \AA} \quad b = 20.534 \text{ \AA} \quad c = 7.542 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.000^\circ \quad \beta = 90.000^\circ \quad \gamma = 90.000^\circ$$

Volumen : 2827.26 \AA^3

Densidad de esqueleto: 17 T/1000 \AA^3

Tamaño de los anillos (átomos T): 12 8 5 4

Sistema de canales: 1-dimensional

Volumen ocupable: 346.86 \AA^3

Volumen accesible: 12.27 %

Esta estructura posee dos sistemas de canales de diferente diámetro. Uno principal y de mayor tamaño que transcurren a lo largo de la dirección [001] constituido por anillos de 12 miembros. Un segundo sistema de canales discurre a lo largo de la dirección [001] constituidos por anillos de 8 miembros. Este segundo sistema más pequeño interconecta los canales de mayor diámetro entre si. La notación del sistema de canales sería $\{[001] \text{ 12 } 6.5 \times 7.0 \leftrightarrow [001] \text{ 8 } 2.6 \times 5.7\}$ (figura A-9).

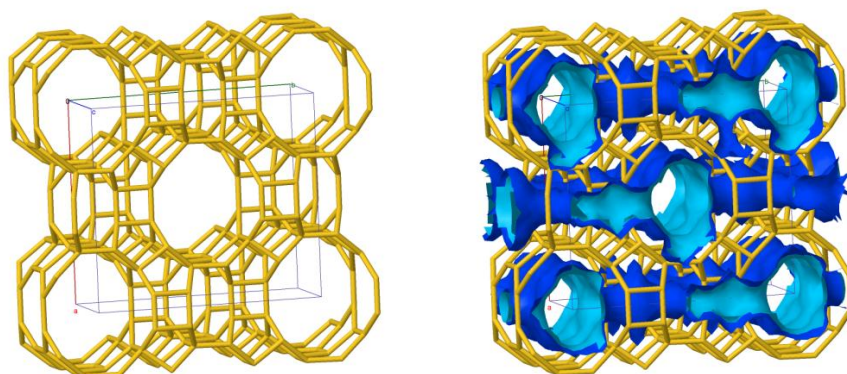


Figura A-12. Esqueleto visto a lo largo de la dirección [001] mostrando los sistemas de canales.

En la figura A-13 se muestran los anillos de 12 miembros correspondientes a las dos familias de canales.

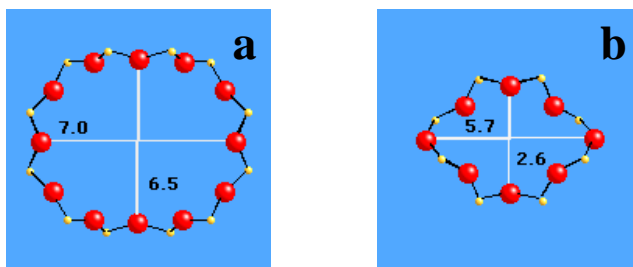


Figura A-13. Anillo 12-ring visto a lo largo de la dirección [001] (a) y 8-ring a lo largo de la dirección [001] (b).

ANEXO II:

RESULTADOS DE ENSAYOS CATALÍTICOS

